

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-149869

(43)Date of publication of application : 21.05.2003

---

(51)Int.Cl. G03G 9/09  
G03G 9/08  
G03G 15/01  
G03G 15/02  
G03G 15/08  
G03G 15/16  
G03G 15/20  
G03G 21/00

---

(21)Application number : 2001-265762

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 03.09.2001

(72)Inventor : TOSAKA EMI  
ONO MANABU  
KATSUTA YASUSHI  
FUKUSHIMA GENYA

---

(30)Priority

Priority number : 2000266063  
2001259247

Priority date : 01.09.2000  
29.08.2001

Priority country : JP  
JP

---

## (54) MAGENTA TONER AND METHOD FOR FORMING IMAGE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a magenta toner excellent in color reproducibility, gradation, light resistance, electrification characteristics and transparency in a fixed image for an OHP.

SOLUTION: The magenta toner contains at least a binder resin, a coloring agent and a wax component. The coloring agent is a monoazo pigment composition containing a monoazo pigment,  $\beta$ -naphthol derivatives and aromatic amines. The toner contains the monoazo pigment composition by 1 to 20 parts by mass to 100 parts by mass of the binder resin and contains 500 to 50,000 ppm naphthol derivatives and  $\leq 200$  ppm aromatic amines on the mass basis of the monoazo pigment composition.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 13.09.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

(5) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テラピー(参考)
G 0 3 G	9/09	G 0 3 G	9/08 3 6 5 2 H 0 0 5
	9/08 3 6 5		J 2 H 0 3 0
	15/01		1 1 3 Z 2 H 0 3 8
			1 1 4 A 2 H 0 7 7
			1 1 4 Z 2 H 1 3 4
			1 1 4
審査請求 未請求 請求項の数28 O L (全 54 頁) 最終頁に続く			
(21) 出願番号	特願2001-265762(P2001-265762)	(71) 出願人	000001007 キヤノン株式会社
(22) 出願日	平成13年9月3日 (2001.9.3)	(72) 発明者	東京都大田区下丸子3丁目30番2号 登坂 恵美
(31) 優先権主張番号	特願2000-266063(P2000-266063)	(72) 発明者	東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノ ン株式会社内
(32) 優先日	平成12年9月1日 (2000.9.1)	(72) 発明者	大野 学
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(72) 発明者	東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノ ン株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2001-259247(P2001-259247)	(32) 優先日	平成13年8月29日 (2001.8.29)
(32) 優先日	平成13年8月29日 (2001.8.29)	(74) 代理人	100090538 弁理士 西山 恵三 (外1名)
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

最終頁に続く

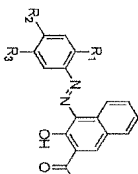
(57) 【要約】  
【課題】 本発明の目的は、色再現性、陰調性、耐光性、及び帯電特性に優れ、且つOHP定着画像の透明性に優れたマゼンタトナーを提供することにある。  
【解決手段】 本発明は、少なくとも結着樹脂、着色剤及びビフックス成分を含有するマゼンタトナーであって、該着色剤が、モノアゾ顔料、β-ナフトール誘導体及び芳香族アミンを有するモノアゾ顔料組成物であって、該モノアゾ顔料組成物が、結着樹脂100質量部に対して1〜20質量部含有されており、該モノアゾ顔料組成物の質量基準で、該β-ナフトール誘導体が500〜50,000ppm、該芳香族アミンが200ppm以下含有されているマゼンタトナーに関する。

1

【特許請求の範囲】

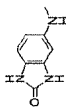
【請求項1】 少なくとも結着樹脂、着色剤及びビフックス成分を含有するマゼンタトナーであって、  
該着色剤が、下記式(1)で示されるモノアゾ顔料、下記式(2)で示されるβ-ナフトール誘導体及び下記式(3)で示される芳香族アミンを有するモノアゾ顔料組成物であって、  
該モノアゾ顔料組成物が、結着樹脂100質量部に対して1〜20質量部含有されており、  
該モノアゾ顔料組成物の質量基準で、該β-ナフトール誘導体が500〜50,000ppm、該芳香族アミンが200ppm以下含有されているマゼンタトナー。

【外1】



式(1) [R1〜R3は、水素原子、又はハロゲン原子、もしくはアルキル基、アルコキシ基、ニトロ基、アミノ基、及びスルホアモイル基からなる群より選ばれる置換基を示し、R4は、-OH、-NH2、

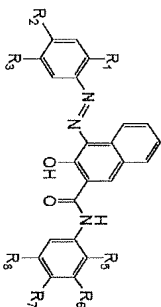
【外2】



【外3】



からなる群より選ばれる置換基を示し、R5〜R8は、水素原子、又はハロゲン原子、もしくはアルキル基、アルコキシ基、ニトロ基からなる群より選ばれる置換基を\*



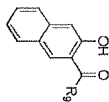
C.I. Pigment Red 269

【請求項7】 モノアゾ顔料が、下記式(5)で表されるC.I. Pigment Red150であることを特徴とする請求項1

(2)

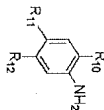
\* 示す。】

【外4】



式(2) [R9は、上記記載のR4と同じ群から選ばれる。]

【外5】



式(3) [R10〜R12は、上記記載のR1〜R3と同じ群から選ばれる。]

【請求項2】 β-ナフトール誘導体の含有量が500〜30,000ppmであることを特徴とする請求項1に記載のマゼンタトナー。

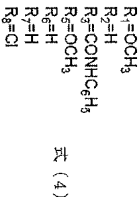
【請求項3】 芳香族アミンの含有量が10〜200ppmであることを特徴とする請求項1又は2に記載のマゼンタトナー。

【請求項4】 β-ナフトール誘導体が、β-ナフトール誘導体の質量基準を基準として、β-オキシナフトエ酸を1〜5質量%含有することを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載のマゼンタトナー。

【請求項5】 モノアゾ顔料組成物が、ロジニ化化合物を含有することを特徴とする請求項1乃至4のいずれかに記載のマゼンタトナー。

【請求項6】 モノアゾ顔料が、下記式(4)で表されるC.I. Pigment Red269であることを特徴とする請求項1乃至5のいずれかに記載のマゼンタトナー。

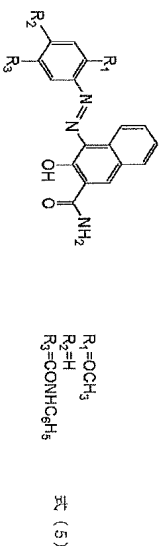
【外6】



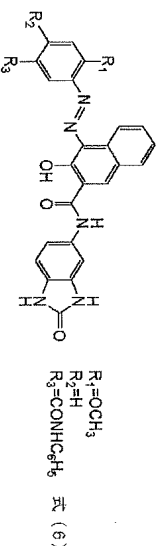
乃至5のいずれかに記載のマゼンタトナー。

【外7】

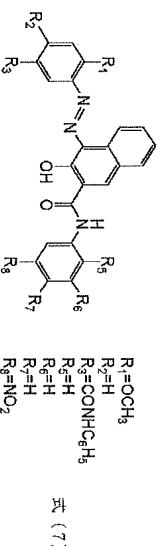
2



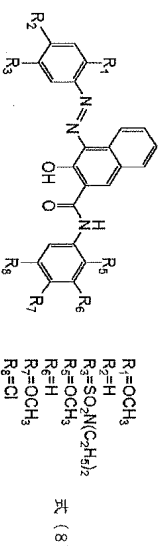
【請求項8】 モノアゾ染料が下記式 (6) で表される  
C.I. Pigment Red 176であることを特徴とする請求項1乃至5のいずれかに記載のπ-セリトナー。



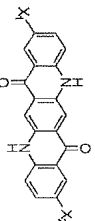
【請求項9】 モノアゾ染料が、下記式 (7) で表される  
C.I. Pigment Red 31であることを特徴とする請求項1乃至5のいずれかに記載のπ-セリトナー。



【請求項10】 モノアゾ染料が、下記式 (8) で表される  
C.I. Pigment Red 5であることを特徴とする請求項1乃至5のいずれかに記載のπ-セリトナー。

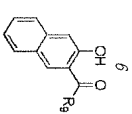


【請求項11】 トナーは、モノアゾ染料組成物に加えて、下記式 (9) で示されるキナクリドン染料組成物を含有することを特徴とする請求項1乃至10のいずれかに記載のπ-セリトナー。

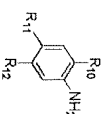


式 (9) [X<sub>1</sub>とX<sub>2</sub>は、水素原子、又はヘロゲン原子、若しくはアルキル基、アルコキシ基からなる群より選ばれる置換基を示す。]

【請求項12】 モノアゾ染料組成物とキナクリドン染料組成物とが合計で、トナー中において、結着樹脂10質量部に対して1〜20質量部含有されており、含有量の質量比が、キナクリドン染料組成物：モノアゾ染料

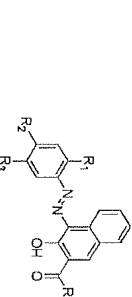


式 (2)  
[R<sub>9</sub>は、上記記載のR<sub>4</sub>と同じ群から選ばれる。]

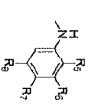
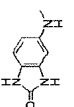


式 (3)  
[R<sub>10</sub>〜R<sub>12</sub>は、上記記載のR<sub>1</sub>〜R<sub>3</sub>と同じ群から選ばれる。]

【請求項15】 加熱加工手段は、(i) 少なくとも加熱体を有する回転加熱部材と該回転加熱部材と相互圧接してニツク部を形成する回転加熱部材とを有し、(ii) 転写材上のトナー画像と接触する回転加熱部材に塗布されるオフセット防止用液体の消費量が0〜0.025mg/cm<sup>2</sup> (転写材の単位面積基準) であり、(iii) 前記ニツク部で転写材を挟持搬送しながら、前記回転加熱部材と回転加熱部材によって転写材上のトナー画像を加熱加工するものであることを特徴とする請求項14に記載の画像形成方法。



式 (1)  
[R<sub>1</sub>〜R<sub>3</sub>は、水素原子、又はヘロゲン原子、もしくはアルキル基、アルコキシ基、ニトロ基、アミド、及びスルホアモイル基からなる群より選ばれる置換基を示し、R<sub>4</sub>は、−OH、−NH<sub>2</sub>、



からなる群より選ばれる置換基を示し、R<sub>5</sub>〜R<sub>8</sub>は、水素原子、又はヘロゲン原子、もしくはアルキル基、アルコキシ基、ニトロ基からなる群より選ばれる置換基を示す。]

【外15】

画像形成方法。

【請求項21】 クリーニング工程が、現像工程において、現像装置が現像とクリーニングとを兼ねて行う現像兼クリーニング方式であることを特徴とする請求項14乃至20のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項22】 定着工程において、内部に加熱体を有する円筒状の転写材のトナーを除去する為のクリーニングの表面に定着残余のトナーを除去する為のクリーニング装置と転写材の巻き付き防止用の分離部材が配設されている熱ローラ方式の加熱加圧手段を用いることを特徴とする請求項14乃至21のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項23】 定着工程において、内部に支持体に固定支持させた加熱体を有し、該加熱体に圧接されながら移動駆動する円筒状の耐熱性エンブレスフィルムを回転加熱部材とし、該エンブレスフィルムを介してトナー画像を加熱加圧するフィルム方式の加熱加圧手段を用いることを特徴とする請求項14乃至21のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項24】 定着工程において、内部に磁界発生手段を有し、磁壁昇昇手段の作用で電磁誘導発熱する発熱層を有する円筒状の耐熱性エンブレスフィルムからなる加熱体を回転加熱部材とする電磁誘導方式の加熱加圧手段を用いることを特徴とする請求項14乃至21のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項25】 転写工程が中間転写体を介して行われるものであり、該中間転写体が中間転写ベルトであり、該中間転写ベルトの表面の粗さRaは $1\mu\text{m}$ 以下で、体積抵抗率が $1\times 10^6\sim 8\times 10^13\Omega\cdot\text{cm}$ の範囲にあり、中間転写ベルトが0.5%から0.6%に伸張した際の弾性率が500～4000MPaであって、且つ被断伸びが5～85.0%であることを特徴とする請求項14乃至23のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項26】 転写工程が中間転写体を介して行われるものであり、転写工程後に中間転写体表面に残存する転写残余のトナーを静電潜像担持体に実し、静電潜像担持体のクリーニング工程において、中間転写体表面に残存した転写残余のトナーのクリーニングを行うことを特徴とする請求項14乃至25のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項27】 帯電工程が、帯電部材を静電潜像担持体に接触させて帯電を行う工程であり、該帯電部材が、(1)導電性支持体とその上に形成される一層以上の被膜層とを有するローラ状に形成されており、(ii)該帯電部材のローラ外径差損れ量がローラクラン量以下で、(i)該帯電部材の表面の静摩擦係数が1.00以下で、表面粗さ(Rz)が $5.0\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項14乃至26のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項28】 トナーが、前記請求項乃至13のい

ずれか1項に記載されたワゼンタトナーであることを特徴とする請求項14に記載の画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、電子写真法、静電記録法、磁気記録法、トナージェット法等を利用した記録方法に用いられる乾式トナー、およびトナーを用いた画像形成方法に関するものである。

【0002】 詳しくは、複写機、プリンター、フロッピー、プロッターなどに利用し得るフルカラー画像記録装置に用いられるワゼンタ色のトナー像の形成に供されるワゼンタトナー、及び該ワゼンタトナーを用いた画像形成方法に関するものである。

【0003】

【従来の技術】 従来、電子写真法としては米国特許第2,297,691号明細書、特公昭42-23910号公報、及び特公昭43-24748号公報に記載されている如く多数の方法が知られている。一般には光導電性物質を利用し、種々の手段により感光体上に電氣的潜像を形成し、次いで該潜像をトナーを用いて現像し、必要に応じて直接的、或いは間接的手段を用い、紙の如き転写材にトナー画像を転写した後、加熱、加圧、加熱加圧、或いは溶剤蒸気により定着し、定着像を得るものである。又、トナー画像を転写する工程を有する場合

は、通常、感光体上の転写残余のトナーを除去するための工程が設けられ、上述の工程が繰り返される。

【0004】 特にフルカラーの画像形成においては、一般的に静電潜像をワゼンタトナー、シアントナー、イエロートナー及びマゼンタトナーを使用して現像し、各色のトナー像を重ね合わせることでにより多色画像の再現を行っている。

【0005】 近年、上記の如き電子写真法を用いた画像形成装置の利用分野は、単にオプティカル原稿を複写するための複写機というだけでなく、コンピュータの出力としてのプリンター、或いは個人向けのパーソナルコンピュータ、更には普通紙フロッパス等へと急速に発展を遂げつつあり、多様な要求が高まっている。又、複写機についても、デジタル化による高機能化が進んでいる。特に画像形成装置部分の小型化、高速化、及びカラー化は著しく、更には高信頼性や高解像度に対しても強く要求されつつある。例えば、当り、200～300dpi (dot per inch)であった解像度は400～1200dpi、更には2400dpiとなりつつある。

【0006】 上記の如き要求に対し、画像形成装置は種々の点で機能性の高い部材を用いることで、より簡潔な構成要素で設計されるようになってきている。その結果、トナーに要求される機能性も一層高度なものとなり、トナーの性能向上が達成出来なければ、より優れた画像形成装置が成り立たなくなっているのが実状で

ある。

【0007】 例えば、近年、静電潜像担持体、又は中間転写体上のトナー像を転写材上に静電転写させる為の転写装置には、画像形成装置の小型化やオゾンの発生防止等の観点より、外部より電圧を印加したローラ状の転写部材を該転写材を介して静電潜像担持体、又は中間転写体に当接する、所謂当接転写手段を行う為の当接転写装置を用いられる場合が増えている。

【0008】 このような当接転写装置に対しては、トナーの粒子形状を球形成化することで転写性や装置から受ける機械的ストレスに対する耐性を高めることが有効である反面、トナー粒子の比表面積や体積が小さくなったため、トナー粒子内部の着色剤の分散性が転写性や転写装置とのマッチングに予想以上の影響を及ぼす結果となった。

【0009】 また、従来、電子写真方式の画像形成装置において、被帯電体である感光体ドラムの如き静電潜像担持体の表面を一般に帯電するための帯電手段として、金属ワイヤに直流電圧で6～8kVの高電圧を印加した際に発生するコロナシャワーを用いたコロナ放電器による「非接触帯電手段」が利用されていた。しかしながら、上記の如き非接触帯電手段は、静電潜像担持体表面を所望の電位に均一に帯電する手段としては非常に有効であるものの、画像形成装置の小型化、電源の低電圧化、オゾンの発生防止、更には感光体ドラムや静電装置の長寿命化等に課題を残しており、現在では、静電潜像担持体に接触させた帯電部材に所定のバイアス電圧を印加することで静電潜像担持体表面を帯電させる所謂「接触帯電手段」が広く実用化されている。

【0010】 接触帯電手段に用いられる帯電部材としては、ローラ型、ブレード型、ブラシ型、及び磁気ブラシ型等の電荷供給部材が挙げられ、これらの中でも、特に導電性ローラ (以下、帯電ローラと称する) が、帯電安定性という点から好ましく用いられている。

【0011】 接触帯電手段による被帯電体表面の帯電プロセスとしては、(1)帯電部材から被帯電体に直接電荷が注入される場合と、(2)帯電部材と被帯電体の接触部分に生じる微小放電による場合とがある。前者の場合には静電潜像担持体表面に電荷注入層 (充電層) を具備することが必要であり、また、後者の場合には静電潜像担持体表面を帯電させるには関連電圧 (Vth) 以上のバイアス電圧を印加する必要がある。

【0012】 後者の場合、電子写真方式を用いた画像形成において、潜像形成時に必要とされる感光体表面電位Vd (暗部電位) を得る為には、直流電圧成分 (DC電圧成分) のみを帯電部材に印加する「DC帯電方式」を用いた際、帯電ローラにはVdとVthの和に相当するDC電圧を印加する必要がある。

【0013】 一方、特開昭63-149668号公報に開示されているように、所望のVdに相当する直流電圧

にVthの2倍以上のピーク間電圧を呈する交流電圧成分 (AC電圧成分) を重畳したバイアス電圧を帯電部材に印加する「AC帯電方式」も用いられている。これは、AC電圧による電位の「なりし効果」により、被帯電体の電位がAC電圧のピークの中央である電位Vdに収束するので、被帯電体の帯電状態が環境等の外的状況に影響することの少ない優れた帯電方式であるが、電源装置の小型化や感光体ドラムの長寿命化に改善の余地を残している。

【0014】 上記の如き接触帯電手段は、帯電部材と被帯電体に適度な密着性をもたせる必要があり、例えば、帯電ローラには、導電性支持体上に設けた低抵抗層に適度な弾性を付与することで被帯電体との当接状態をコントロールし、被帯電体の帯電均一性の向上や被帯電体表面のピンホールや傷に起因するリークの防止等が図られてきたが、帯電部材と被帯電体の接触状態を良好に維持し続けることが困難で、帯電不良に起因する画像不良を生じるといった技術的課題を有していた。例えば、感光体ドラム表面に存在する転写残余のトナーが帯電ローラの表面に付着/汚染するとローラ表面の部分低抵抗が上昇して感光体ドラムを均一に帯電することが出来ず、画像カブリや画像濃度ムラ、甚だしい場合には常時の画像不良を生じる。

20

30

40

50

60

70

80

90

100

110

120

130

140

150

160

170

180

190

200

210

220

230

240

250

260

270

280

290

300

310

320

330

340

350

360

370

380

390

400

410

420

430

440

450

460

470

480

490

500

510

520

530

540

550

560

570

580

590

600

610

620

630

640

650

660

670

680

690

700

710

720

730

740

750

760

770

780

790

800

810

820

830

840

850

860

870

880

890

900

910

920

930

940

950

960

970

980

990

1000

1010

1020

1030

1040

1050

1060

1070

1080

1090

1100

1110

1120

1130

1140

1150

1160

1170

1180

1190

1200

1210

1220

1230

1240

1250

1260

1270

1280

1290

1300

1310

1320

1330

1340

1350

1360

1370

1380

1390

1400

1410

1420

1430

1440

1450

1460

1470

1480

1490

1500

1510

1520

1530

1540

1550

1560

1570

1580

1590

1600

1610

1620

1630

1640

1650

1660

1670

1680

1690

1700

1710

1720

1730

1740

1750

1760

1770

1780

1790

1800

1810

1820

1830

1840

1850

1860

1870

1880

1890

1900

1910

1920

1930

1940

1950

1960

1970

1980

1990

2000

2010

2020

2030

2040

2050

2060

2070

2080

2090

2100

2110

2120

2130

2140

2150

2160

2170

2180

2190

2200

2210

2220

2230

2240

2250

2260

2270

2280

2290

2300

2310

2320

2330

2340

2350

2360

一、ジャケットー及びグラフィックトナーによる複数のトナー層が形成されるカラー画像形成時には顕著に発生する。

【0018】これに対し、定着ローラ表面にトナーを付着させない目的で、例えば、定着ローラの表面材質にシリコーンゴムやフッ素系樹脂の如きトナーに対して離型性の優れた材料を用いた上で、更にオフセット現象と定着ローラ表面の劣化を防止することを目的としてオフセット防止用液体の薄層で定着ローラ表面を被覆することが行なわれている。

【0019】しかしながら、上記の如き方法はオフセット現象を防止する点では極めて有効であるもの、(1) オフセット防止用液体の供給装置が必要な為、定着装置が複雑になり、小型で安価な画像形成装置を設計する上での阻害因子となっている；(2) 塗布したオフセット防止用液体が加熱時に定着ローラ中に滲み込み、定着ローラを構成している各層間の剥離を誘発し、結果的に定着ローラの寿命を短くしてしまう；(3) 得られる定着画像にオフセット防止用液体が付着する為、ベタ付き感を生じたり、特にフリーズエーション用としてオフバーベツトプロジェクタに利用されるトランスベアレンソニアムを転写材とした場合には透明性が損なわれるため、所望の色再現性が得られない；(4) オフセット防止用液体が画像形成装置内を汚染する、等の弊害を生じてしまう。

【0020】ところで、上記の如き画像形成装置に用いられる転写材も多様化している。例えば、転写材として用いられる紙の種類としては、その厚さの差のみならず、原材料や増料の材質や含有量が異なっているのが現状である。これらの転写材の中には、構成材料が脱離し易いものや定着装置の構成部材に付着し易いものが含まれていたりするなど、転写材の品質は様々である。これらの転写材から定着装置が受ける影響は大きく、定着装置の小型化や長寿命化を困難なものとしている。

【0021】又、転写材由来の汚染物質とトナーとが塊状となって定着ローラ上に固着し、定着装置の性能低下を引き起こしたり、その固着物が剥がれることによって定着画像の品質を損なうといった問題が発生していた。【0022】具体的には、一度使用した紙を脱墨して得られる再生パルプを用いた再生紙が環境保護等の観点から広く使用されるようになってきている。しかし、再生紙には種々の夾雑物を含有することが多く、例えば、特開平3-28789号公報、特開平4-65696号公報、特開平4-147152号公報、特開平5-100465号公報、及び特開平6-35221号公報等に再生紙に関する技術が開示されているように、上記の如き画像形成装置での使用を可能とする為に再生紙中の夾雑物の含有量や構成を特定する必要がある。

【0023】現在、一般事務等で用いられる再生紙では、新聞古紙などの再生パルプの配合率が70%を超え

ており、今後益々その配合量は増えることが予想され、上記の如き問題の原因となることが懸念される。更に、加熱ローラの表面に定着殘余のトナー等を除去するためのクリーニング部材や、転写材の巻き付き防止用の分離部材が配設された場合には、特に新聞や雑誌の如き中質古紙を原料にした再生紙から脱離した紙粉中に含まれる中質系パルプ繊維によって定着ローラの表面に傷や削れが発生したり、クリーニング部材や分離部材の機能が著しく低下することが確認されている。上記の如き現象は、定着ローラへのオフセット防止用液体の塗布量が少ない定着装置、又はオフセット防止用液体の塗布がなされていらない定着装置を用いた場合に重大な問題となる傾向にある。

【0024】上記したように、定着装置の定着ローラの表面にオフセット防止用液体を塗布することは非常に有用である反面、種々の問題点を有している。

【0025】最近の小型化や軽量化といった画像形成装置に求められる要求や得られる定着画像の品質を考慮すると、オフセット防止用液体を塗布するための補助的装置すら除去することが好ましい。

【0026】この様な状況下、トナーの加熱加圧定着に関する技術開発は必須となっており、これらに対していくつもの方案が提案されている。

【0027】従来、オフセット防止用液体の供給装置を用いず、トナー中から加熱時にオフセット防止液体を供給しようという考えから、トナー中に低分子量のポリエチレンやポリプロピレンの如きワックス成分を添加する方法が多数提案されている。ところが、充分な効果を発現するために上記の如きワックス成分をトナー中に多量に添加する必要がある、その場合、感光体へのフイルミングやキヤリヤスリーフなどのトナー担持体の表面の汚染を生じ、画像劣化等の新たな問題を生じる。また、該ワックス成分の添加量を少量とした場合には、若干量のオフセット防止用液体を供給する装置、もしくは巻き取り式のクリーニングウエブやクリーニングバットの如き補助的なクリーニング部材を併設する必要を生じ、特にフルカラー画像形成時において、転写材としてトランスベアレンソニアムを用いた際にはワックス成分の高結晶化や結着樹脂との屈折率差の原因のため、定着画像の透明性やヘイズ(曇面)が悪化する問題は解消されないままとなっている。

【0028】又、特公昭52-3304号公報、特公昭52-3305号公報、特開昭57-52574号公報、特開昭60-217366号公報、特開昭60-252361号公報、特開昭61-94062号公報、特開昭61-138259号公報、特開昭61-273554号公報、特開昭62-14166号公報、特開平1-109359号公報、特開平2-79860号公報、及び特開平3-50559号公報等には、トナー中にワックス成分を含有さ

せる技術が開示されているが、単にそれだけではトナーに求められる諸特性を高度に向上することは困難であり、加熱加圧定着方法を用いた画像形成装置とのマッチングも十分なものとはならない。

【0029】ところで、当該技術分野において、カラートナー一面像の色再現性を向上させることを目的として、種々の顔料や染料を着色剤として用いることが知られている。

【0030】特にマゼンタトナーにおいては、イエロートナーとにより人間の視覚感覚が高い赤色を再現するために重要であるばかりか、例えば、複雑な色調を持つ人物像の肌色を再現する際には優れた再現性も要求される。また、ジャケットーとはビゼンスカラーとして使用頻度の高い青色の2次色再現を達成されなければならない。

【0031】従来より、マゼンタトナーには、キヤリリブ系着色剤、チオインジゴ系着色剤、キヤンテン系着色剤、モノゾ系着色剤、ペリレン系着色剤、及びジグトビロピロール系着色剤等を単独又は混合して用いることが知られている。

【0032】例えば、特公昭49-46951号公報には、2,9-ジメチルキナクリン顔料、特開昭55-26574号公報にはチオインジゴ系顔料、特開昭59-57256号公報にはキヤンテン系染料、特開平11-272014号公報にはモノゾ系顔料、特開平2-210459号公報にはジグトビロピロール系顔料、また、特公昭55-42383号公報にはアフトラキノ系顔料を用いたトナーが提案されている。

【0033】しかしながら、これらの着色剤は、マゼンタトナーに要求される全ての条件を満たしているわけではなく、特に、マゼンタトナー用の顔料は分散性に劣るものが多いため、分散粒子が光を散乱させてしまい、定着画像の透明性、色再現性を低下させやすいという問題を有していた。加えて、トナーの色調、耐光性、帯電特性、更には画像形成装置とのマッチングに関しても改善の余地を残していた。

【0034】特開平1-224777号公報ではキヤリリド系有機染料とキヤンテン系染料を併用、また、特開平2-13968号公報ではキナクリン系系とメチン系着色剤を併用することにより、鮮明なマゼンタ色のトナーが得られ、トナーの帯電性や耐光性が向上し、更にはシリコーンゴムローラの如き定着ローラへの染色を防止する方法が開示されている。更に、特開昭62-291669号公報(対応米国特許No. 4777105号明細書)には湿晶状態のキナクリン顔料を用いるトナーが提案されている。

【0035】また特開2000-18114号公報では、ジメチルキナクリンと不帯電性又は弱帯電性の赤色顔料により製造された調色顔料を用いたトナーが提案されている。

【0036】一方、特開平11-52625号公報ではC. I. Pigment Red 48類に分類される赤色顔料とLi \* a \* bを紫色系においてb \* 値が-5以下であるクリドピン系顔料等の赤色顔料を全顔料に対して、2〜30質量%の混合比率で併用することにより、良好なマゼンタ色のトナーが得られ、トナーの帯電性や耐光性が向上し、更には定着ローラへの耐熱性を改善させる方法が開示されている。

【0037】しかしながら、上記に挙げた着色剤を含有するトナーは何れも、着色剤が当該転写性や加熱加圧定着性に与える影響に対して殆ど考慮されておらず、特に、転写材と再生パルプの配合率が70%を超える再生紙を用いた場合や転写材上に形成された複数のトナー層を一度に定着しなければならぬカラー画像形成時や定着ローラへのオフセット防止用液体の塗布量が少ない定着装置、又はオフセット防止用液体の塗布がなされていない定着装置を用いた場合に対しては何ら考慮されていない。

【0038】上記に挙げたように、当該転写方法、加熱加圧定着方法、転写方法を用いた画像形成装置のシステム設計について、トナーに用いられる着色剤を含め、包括した統一的対応について未だ十分なものはない。

【0039】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、係る従来技術の問題点を解決し、色再現性、階調性、耐光性、及び帯電特性に優れたマゼンタトナー、及び該トナーを用いた画像形成方法を提供することにある。

【0040】本発明の目的は、高解像度で高精細の定着画像を入手し得るマゼンタトナー、及び該トナーを用いた画像形成方法を提供することにある。

【0041】本発明の目的は、色再現性に優れ、ベタ付き感のない高品位なフルカラーの定着画像を入手し得るマゼンタトナー、及び該トナーを用いた画像形成方法を提供することにある。

【0042】本発明の目的は、トランスベアレンソニアム上に透明性に優れた定着画像を形成し得るマゼンタトナー、及び該トナーを用いた画像形成方法を提供することにある。

【0043】本発明の目的は、良好な定着状態の定着画像を入手し得る画像形成方法を提供することにある。特に、オフセット防止液体の塗布量が少ない加熱加圧手段、又はオフセット防止液体の塗布が全くなされていない加熱加圧手段を用いても、該加熱加圧手段の性能を長期にわたって損なうことなく、種々の転写材への適応を可能とした画像形成方法を提供することにある。

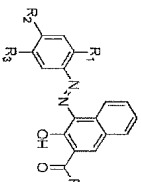
【0044】

【課題を解決するための手段】本発明は、少なくとも結着樹脂、着色剤及びワックス成分を含有するマゼンタトナーであって、該着色剤が、下記式(1)で示されるモノゾ系顔料、下記式(2)で示されるβ-ナフトール誘

導体及び下記式 (3) で示される芳香族アミンを有するモノアゾ顔料組成物であって、該モノアゾ顔料組成物が、結着樹脂100質量部に対して1〜20質量部含有されており、該モノアゾ顔料組成物の質量基準で、該β-ナフトール誘導体が500〜50,000ppm、該芳香族アミンが200ppm以下含有されているモノアゾ顔料組成物に関するものである。

【0045】

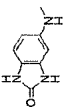
【外17】



式 (1)

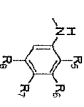
【R1〜R3は、水素原子、又はハロゲン原子、もしくはアルキル基、アルコキシ基、ニトロ基、アミド、及びスルホアミド基からなる群より選ばれる置換基を示し、R4は、−OH、−NH2、

【外18】



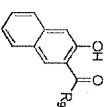
【0046】

【外19】、



【0047】からなる群より選ばれる置換基を示し、R5〜R8は、水素原子、又はハロゲン原子、もしくはアルキル基、アルコキシ基、ニトロ基からなる群より選ばれる置換基を示す。】

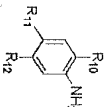
【外20】



式 (2)

【R9は、上記記載のR4と同じ群から選ばれる。】

【外21】



式 (3)

【R10〜R12は、上記記載のR1〜R3と同じ群から

選ばれる。】  
さらに、本発明は、(a)外部より帯電部材に電圧を印加して静電潜像担持体に帯電を行う帯電工程、(b)帯電された静電潜像担持体に静電潜像を形成する潜像形成工程、(c)静電潜像を現像剤担持体によって担持されたトナーにより現像してトナー像を静電潜像担持体上に形成する現像工程、(d)静電潜像担持体上のトナー像を中間転写体を介して又は介さずに転写材に転写する転写工程、(e)静電潜像担持体の表面に残存している転写残余のトナーを除去するクリーニング工程、及び、(f)加熱加圧手段により転写材上のトナー像を加熱加圧定着して転写材に定着画像を形成する定着工程、を少なくとも有する画像形成方法であって、上記のトナーを用いることを特徴とする画像形成方法に関するものである。

【0048】

【発明の実施の形態】本発明者等は、鋭意検討の結果、トナー中の着色剤を本願発明の如く精密に選択/配合することによって、トナーの定着性、現像性、色調、耐光性、及び帯電性等をバランス良く改善し、更には画像形成装置とのマッチングも良好なものとすることが可能となることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0049】本発明者等の知見によれば、トナー中に特定のモノアゾ顔料と共にβ-ナフトール誘導体と芳香族アミンを共存させることによって、トナーの諸特性が大幅に改善される。この理由については明確ではないが、モノアゾ顔料と共にβ-ナフトール誘導体と芳香族アミンを特定量共存させることでモノアゾ顔料粒子の表面状態が改善され、トナー粒子中での分散挙動と帯電挙動が相乗的に良化したことに起因すると考えている。

【0050】本発明に係るモノアゾ顔料としては、上記式 (1) で示される化学構造を有するものが選択され、これらの中でも特に、C.1. Pigment Red 5, C.1. Pigment Red 147, C.1. Pigment Red 31, C.1. Pigment Red 146, C.1. Pigment Red 150, C.1. Pigment Red 176, C.1. Pigment Red 184、又はC.1. Pigment Red 269 (それぞれカラインデックス第4版記載の名称による) を単独、もしくは併用して用いることがトナー粒子中での分散性やトナーの色調や帯電性等の観点から好ましい。

【0051】中でもC.1. Pigment Red 5, C.1. Pigment Red 31, C.1. Pigment Red 150, C.1. Pigment Red 176、又はC.1. Pigment Red 269を用いることが好ましく、特にC.1. Pigment Red 150、又はC.1. Pigment Red 269が好ましい。

【0052】モノアゾ顔料と共に用いられるβ-ナフトール誘導体の含有量は、モノアゾ顔料組成物に対して5

00〜50,000ppm、好ましくは500〜30,000ppm、より好ましくは1,000〜30,000ppmである。

【0053】β-ナフトール誘導体の含有量が500ppm未満の場合には、モノアゾ顔料粒子の表面状態を改善し、分散性、帯電性を改良するといったβ-ナフトール誘導体の添加効果が発現せず、又、50,000ppmを超える場合にはβ-ナフトール誘導体自身がトナーの色調や帯電性に悪影響を及ぼすようになり、画像の色再現性の悪化や画像カブリ等が発生し易くなると共に解像度も低下し、高精細な画像を得ることが困難となる。又、使用環境の影響を受け易くなると共に画像形成方法とのマッチングにも支障を生じようになる。

【0054】モノアゾ顔料と共に用いられる芳香族アミンの含有量は、モノアゾ顔料組成物に対して200ppm以下、好ましくは10〜200ppm、より好ましくは10〜100ppm、特に好ましくは10〜50ppmである。

【0055】芳香族アミンの含有量が200ppmを超えると、トナーの帯電性や転写性が低下し、画像カブリや画像劣化が発生し易くなる。又、画像形成方法とのマッチングにも支障を生じようになる。

【0056】モノアゾ顔料組成物のトナー中への含有量は、結着樹脂100質量部に対して1〜20質量部であって、好ましくは3〜10質量部である。モノアゾ顔料組成物の含有量が1質量部未満の場合には、着色剤としての機能を十分に果たすことが出来ず、又、20質量部を超える場合には、トナー粒子中での着色剤の存在状態が適則となり、着色剤の再凝集が進行する為、トナーの定着性や帯電性、更にはオーバーヘッドプロジェクターにより透過画像とした際の透明性に悪影響を及ぼすようになるばかりでなく、画像形成装置とのマッチングを生じようになる。

【0057】本発明において、モノアゾ顔料組成物やトナー中のβ-ナフトール誘導体と芳香族アミンの含有量は、従来公知の方法により測定することが出来、具体的一例として以下の測定方法が挙げられる。

【0058】本発明に係るモノアゾ顔料組成物100mgを三角フラスコに精秤し、クロロホルム10mlを加え、超音波洗浄器「BRANSON5210」(ヤマト科学株式会社製)を用い、2時間分散処理を行い、クロロホルム中に懸濁させる。得られた懸濁液を目盛り0.45μmのメンブレーを用いて吸引濾過した後、更にクロロホルムで濯ぎ洗浄を行い、クロロホルム可溶分溶液を得る。このクロロホルム可溶分溶液を50mlメスフラスコでメスアップし、測定試料とする。この試料溶液中のβ-ナフトール誘導体と芳香族アミンを下記の条件により液体クロマトグラフィーを用いて定量した。同様の定量を5回繰り返し、その平均値を算出し、得られた平均値をモノアゾ顔料組成物中の存在量に換算した。

【0059】装置：高速液体クロマトグラフィー「SERIES1100J」(HEWLETT PACKARD社製)

カラム：「Inertsil SIL 150A:4.6mmX150mmJ」(GL Sciences社製)

試料：50μl

検出器：UV-VIS (250nm)

溶剤液：クロロホルム

流速：0.7ml/min

温度：25℃

検量線の作成：対象となるβ-ナフトール誘導体と芳香族アミンを用い、同様に定量した結果より検量線を作成した。

【0060】トナー中におけるモノアゾ顔料組成物中のβ-ナフトール誘導体及び芳香族アミンの含有量を定量する場合には、上記方法において適量のトナーを試料として用いるか、或いは適当な方法によってトナーからモノアゾ顔料組成物を分別し、それを試料として用いることにより測定することができ、

【0061】上記の如きβ-ナフトール誘導体と芳香族アミンの添加効果は、負帯電性トナーを用いて反転現象を行う画像形成方法に適応した場合に一層著しいものとなる。特に、帯電部材にバイアス電圧を印加することによって、帯電部材との接触部分に生じる微小放電を利用することで、中間転写体や転写材担持体の表面に残存する転写残余のトナーを回収する為のクリーニング手段、又は静電潜像担持体の表面に残存する転写残余のトナーを現像工程にて回収する為の現像剤クリーニング手段等に適用した場合、微小放電領域内でトナーの帯電状態を瞬時に制御することが可能となるので画像形成装置とのマッチングを良好な状態に維持することが可能となる。

【0062】本発明に係るβ-ナフトール誘導体と芳香族アミンをトナー中に添加する方法としては、(1)トナー製造時に必要量を直接配合する方法、(2)上記の如きモノアゾ顔料組成物を製造する際に、所定量のβ-ナフトール誘導体と芳香族アミンを該モノアゾ顔料組成物中に残存させ、トナー製造時に着色剤としてのモノアゾ顔料組成物と共に配合する方法、等が挙げられる。特に、後者の場合、モノアゾ顔料の粒子表面とβ-ナフトール誘導体や芳香族アミンの相互作用が強い状態で保持されているので、モノアゾ顔料組成物のトナー粒子中への分散性を一層良好なものとなり、トナーの定着性等の諸特性を更に改善することが可能となる。

【0063】上記(2)の如くモノアゾ顔料組成物の製造時に所定量のβ-ナフトール誘導体と芳香族アミンを該モノアゾ顔料組成物中に残存させる場合には、顔料の合成工程と精製工程の条件を適宜組合せながら密にコントロールする必要がある。

【0064】本発明に係るモノアゾ顔料組成物は、芳香

族アミンを塩酸塩化したものを更に亜硝酸ナトリウムによってジアソニウム塩化した後、 $\beta$ -ナフトール誘導体とカップリング反応させることによって合成される。

【0065】顔料の合成工程で $\beta$ -ナフトール誘導体と芳香族アミンの残存量を所定量に制御する場合、 $\beta$ -ナフトール誘導体の残存量は、カップリング反応時の反応収率に依存するので、 $\beta$ -ナフトール誘導体と芳香族アミンの配合比率をコントロールすることにより制御することが出来る。

【0066】一方、芳香族アミンの残存量は、カップリング反応時の反応収率以外に芳香族アミンの塩酸塩やジアソニウム塩への反応収率に左右される。

【0067】今日、トナー用途を目的として工業的に製造されている同様のモノアゾ顔料組成物中の芳香族アミンの含有量は200ppmを大きく超えるレベルにある。本発明者等がこの原因について鋭意検討したところ、芳香族アミンを塩酸塩化する工程で、反応の進行と共に反応液中に析出する塩酸塩が、結晶化の過程で塩酸塩の結晶粒子中に原料の芳香族アミンを取り込むことにより大きく起因していることが判った。

【0068】芳香族アミンの塩酸塩化の工程で未反応の芳香族アミンが取り込まれてしまうとカップリング工程で原料顔料の配合比率をコントロールする方法や後述する精製工程で顔料組成物中の残存量を所定量に制御することが非常に困難となる。

【0069】又、塩酸塩が析出しないような非常に低濃度の反応液を用いて製造した場合、工業的に生産性を確保することが出来ない。

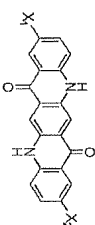
【0070】この様な状況下、本発明者等が検討したところ、反応容器への原料顔料の投入方法や攪拌条件を連続的に変化させることで芳香族アミンの塩酸塩の析出速度や熟成時間をコントロールすることにより芳香族アミンの塩酸塩の結晶粒径を微粒化し、結晶粒子中への未反応の芳香族アミンの取り込みを抑制出来ることを知見し、後述する顔料の精製工程と適宜組み合わせることによって、芳香族アミンの残存量をコントロール出来ることを見出した。

【0071】一方、顔料の精製工程で $\beta$ -ナフトール誘導体と芳香族アミンの残存量を所定量に制御する場合、顔料の精製工程で洗浄水のpHや水量をコントロールすることにより制御することが出来る。

【0072】本発明に係る $\beta$ -ナフトール誘導体を除去するにはアルカリ性領域、又、芳香族アミンを除去するには酸性領域で洗浄することが好ましいので、本発明に係るモノアゾ顔料組成物を製造する際には、アルカリ性領域と酸性領域での洗浄を交互に行った後、十分な水量で水洗を行うことで $\beta$ -ナフトール誘導体と芳香族アミンの残存量を所定量に制御することが出来る。但し、芳香族アミンの残存量を制御するには、前述の塩酸塩化の工程の最適化との組合せによって達成される。

【0073】本発明に係るモノアゾ顔料組成物を式(9)で示されるキナクリドン顔料組成物と併用することは非常に好ましい実施形態の一つである。

【0074】  
【外22】



…式(9)  $X_1$ 、及び $X_2$ は、水素原子又はヘロゲン原子、或いはアルキル基及びアルコキシ基からなる群より選ばれた置換基を示す。」

特に、モノアゾ顔料組成物とキナクリドン顔料組成物のトナー中への含有量の質量比事が、キナクリドン顔料組成物：モノアゾ顔料組成物＝2.5：7.5～7.5：2.5の範囲を満足するように配合することで上記の如きトナーの諸特性が大幅に改善される。

【0075】一般的にキナクリドン顔料組成物は非常に凝集性が強く、トナー中に均一に分散させることが困難である場合が多いものの、本発明に係るモノアゾ顔料組成物と共に上記の如き含有比率で併用することによってトナー粒子中での顔料の再凝集を抑制することが出来る。

即ち、トナー粒子中に一次粒子の構造が類似するキナクリドン顔料組成物とモノアゾ顔料組成物とを混在させることによって、キナクリドン顔料組成物の再凝集を抑制することができきる。また、一方で、両顔料組成物間の相互作用に基づく共存効果により、モノアゾ顔料組成物とキナクリドン顔料組成物との比較的歌やかな再凝集状態になり、両顔料組成物間で比較的歌やかな再凝集状態が形成され、これによって、顔料組成物自身が元来有している能力を大幅に発揮出来る状況を作り出し、トナー粒子に望ましい染色性や帯電性が付与され、更には定着性や画像形成装置への影響を最小限のものとする事が可能となったものだと推定している。

【0076】本発明に係るキナクリドン顔料組成物としては、C. I. Pigment Red 122、C. I. Pigment Red 202、又はC. I. Pigment Violet 19 (それぞれカラーインデックス第4版記載の名称による) が好ましく、特にC. I. Pigment Red 122が好ましい。これらの顔料をモノアゾ顔料組成物と併用した場合には、トナー粒子中での分散性が高まり、トナーの色調、帯電性、更には耐光性が高まる。

【0077】本発明において、モノアゾ顔料組成物とキナクリドン顔料組成物とを併用する場合には、トナー中における両顔料組成物の合計質量が、結着樹脂100質量部に対して1～20質量部であり、好ましくは3～10質量部である。

【0078】更に、本発明に係るモノアゾ顔料組成物とキナクリドン顔料組成物は、従来公知の方法により、そ

の表面処理剤やロジン化合物で処理されていても良い。特にロジン化合物による処理は顔料組成物の再凝集を防止するので、トナー粒子中での顔料組成物の分散性が向上し、更にはトナーの帯電性を好ましい状態にすることが出来るので好ましい。

【0079】本発明に係るモノアゾ顔料組成物とキナクリドン顔料組成物とを好ましく処理出来るロジン化合物としては、トール油ロジン、ガムロジン、ロッドロジンの如き天然ロジン、水添ロジン、不均化ロジン、重合ロジンの如き変性ロジン、スチレンアクリルロジンの如き合成ロジン、更には、上記ロジンのアルカリ金属塩やエステル化合物を挙げることが出来る。

【0080】特に、アビエチン酸、ネオアビエチン酸、デヒドロアビエチン酸、ジヒドロアビエチン酸、ピマール酸、イソピマール酸、レボピマール酸及びバサストリン酸、及びこれらのアルカリ金属塩やエステル化合物が結着樹脂との相溶性の観点から好ましく、顔料組成物の分散性を改善し、トナーの染色性が向上する。また、接着性にも優れるため、オフセット防止液体を殆ど塗布しないう加熱加压手段とのマッチングが良好であり、好ましく用いられる。

【0081】上記の如きロジン化合物により、顔料組成物を処理する方法としては、(1)ロジン化合物と着色剤を焼成混合した後、必要に応じて溶剤混練等の熱処理を施す焼成混合法、(2)着色剤製造時の着色剤の合成溶液中にロジンのアルカリ水溶液を加えた後、カルシウム、バリウム、ストロンチウム、又はマンガン等の如きレーキ金属塩を添加し、ロジンを不溶化することで着色剤表面に被覆処理を施す湿式処理法が挙げられる。

【0082】顔料組成物に対するロジン化合物の処理量は、顔料組成物中のロジン化合物が1～40質量%、好ましくは5～30質量%、より好ましくは10～20質量%となる程度であり、この処理量とすることによって、上記の如き特性を一層良好なものとする事が出来る。

【0083】本発明に用いられるトナーの結着樹脂としては、一般的に用いられているスチレン-(メタ)アクリル共重合体、ポリエスチル樹脂、エポキシ樹脂、スチレン-アジエン共重合体が挙げられる。

【0084】重合法により直接トナー粒子を得る方法において、結着樹脂を形成するために用いることのできる単量体としては、具体的にはスチレン： $\alpha$ -( $m$ -,  $p$ -)メチルスチレン、 $m$ -( $p$ -)エチルスチレンの如きスチレン系単量体；(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸ステアрил、(メタ)アクリル酸ヘンメル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ジメチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸ジエチルアミノ

エチルの如き(メタ)アクリル酸エステル系単量体；ブタジエン、イソブレン、シクロヘキセン、(メタ)アクリロニトリル、アクリル酸アミドの如きエステル系単量体が好ましく用いられる。これらは、単独、または、一般に2以上混合して用いられる。例えば、第2版I I I-P 13 9～1992 (John Wiley & Sons社製)に記載の理論ガラス転移温度( $T_g$ )が、40～75℃を示すように単量体を適宜混合して用いられる。理論ガラス転移温度が40℃未満の場合にはトナーの保存安定性や耐久安定性の面から問題が生じやすく、一方75℃を超える場合はトナーの定着点の上昇をもたらし、定着性や色再現性の悪化を招く。

【0085】更に、本発明においては、トナー粒子の機械的強度と色再現性を高める為に結着樹脂の合成時に架橋剤を用いることが好ましい。

【0086】本発明に係るトナーに用いられる架橋剤としては、2官能の架橋剤として、ジビニルベンゼン、ビス(4-アクリロキシボリエキジエニル)プロパン、エチレングリコールジアクリレート、1, 3-グチレングリコールジアクリレート、1, 4-ブタンジオールジアクリレート、1, 5-ペンタンジオールジアクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコール#200、#400、#600の各ジアクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、ポリエスチル型ジアクリレート (MANDA日本化薬)、及び上記のジアクリレートをメタクリレートに代えたものが挙げられる。

【0087】多官能の架橋剤としては、ペンタエリスリトールリアクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、トリメチロールプロペントリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、オリゴエスチルアクリレート及びそのメタクリレート、2, 2-ビス(4-メタクリロキシ、ボリエキジエニル)プロパン、ジアクリルエタレート、トリアリルジスレート、トリアリルメチルジスレート及びトリアリルトリメチレートが挙げられる。

【0088】これらの架橋剤は、結着樹脂の合成に用いられる単量体100質量部に対して、好ましくは0.05～1.0質量部、より好ましくは0.1～5質量部である。

【0089】本発明において、上述の結着樹脂と共にポリエスチル樹脂やポリカーボネート樹脂の如き極性を有する樹脂(以下「極性樹脂」と称す)を併用することが出来る。トナー中に極性樹脂を添加することによって、トナー中のモノアゾ顔料組成物及びキナクリドン顔料組成物の含有状態を、良好に分散された状態に制御す

る。



ることが容易となる。

【0090】例えば、後述する懸濁重合法等により直接トナーを製造する場合には、分散工程から重合工程に至る重合反応時に上記の如き極性樹脂を添加すると、トナー粒子となる重合性単量体組成物と水系分散媒体の呈する極性のバランスに応じて、添加した極性樹脂がトナー粒子の表面に薄層を形成したり、トナー粒子表面から中心に向けて傾斜性をもって存在するように制御することが出来る。この時、本発明に係るモノアゾ顔料組成物やキナクリドン顔料組成物と相互作用を有するような極性樹脂を用いることによって、トナー中へのモノアゾ顔料組成物やキナクリドン顔料組成物の存在状態を望ましい形態にすることが可能である。極性樹脂としては、特に酸価が1～40mg KOH/g を呈する極性樹脂を用いることが好ましい。

【0091】上記極性樹脂の添加量は、結着樹脂100質量部に対して1～2.5質量部使用するのが好ましく、より好ましくは2～1.5質量部である。1質量部未満ではトナー粒子中での極性樹脂の存在状態が不均一となり、逆に2.5質量部を超えるとトナー粒子表面に形成される極性樹脂の薄層が厚くなるため、何れの場合もモノアゾ顔料組成物やキナクリドン顔料組成物の含有状態を制御するのが困難になり、その機能を十分に発現することが出来ない。

【0092】又、上記の如き極性樹脂はそれぞれ1種類の重合体に限定されるわけではなく、例えば反応性ポリエスチル樹脂を同時に2種類以上用いることや、ビニル系重合体を2種類以上用いることが可能であり、さらに全く種類の異なる重合体、例えば反応性の無いポリエスチル樹脂、エポキシ樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリオレフィン、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニル、ポリアクリルニールエーテル、ポリアルキルビニルエーテン、ポリスチレン、ポリ(メタ)アクリルエスチル、メラミンホルムアルデヒド樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ナイロン、ポリウレタンの如き重合体を必要に応じて用いることが出来る。

【0093】本発明に係るトナーに用いられるワックス成分としては、具体的には、パトリソフワックス、マイクロワックスリソフワックス、ベトロアラタムの如き石油系ワックス及びその誘導体、モンタンワックス及びその誘導体、フオジジエトロブジメ法による炭化水素ワックス及びその誘導体、ポリエチレンに代表されるポリオレフィンワックス及びその誘導体、カルナバワックス、キャンデリラワックスの如き天然ワックス及びそれらの誘導体が挙げられ、誘導体には酸化物や、ビニルモノマーとのアゾ結合重合物、グラフト変性物も含まれる。また、高級脂肪族アルキルアルコール：スチレン酸、パルミチン酸の如き脂肪酸或いはその化合物：酸アミド、エスチル、ケトン、硬化ヒドロ油及びその誘導体、植物ワックス、動物ワックスが挙げられる。

これらは単独、もしくは併用して用いることが出来る。

【0094】これらの中でも、ポリオレフィン、アインシャートロブジメ法による炭化水素ワックス、石油系ワックス、高級アルコールワックス、若しくは、高級エスチルワックスを使用した場合には、現像性や転写性の改善効果が更に高くなる。なお、これらのワックス成分には、トナーの帯電性に影響を与えない範囲で酸化防止剤が添加されているのもよい。

【0095】特に、エスチルワックスを用いることが好ましく、エスチルワックスである場合、良好な定着性を示すと共に、上記の如きモノアゾ顔料組成物に対する加熱定着後の相溶性に優れるので、プリントアウト画像の色再現性やオーバーヘッドプロジェクターにより透過画像とした際の透明性を向上させることが出来る。

【0096】エスチルワックスとしては、下記の構造を有するものが例示される。

【0097】R1—COO—R2 [式中、R1及びR2は炭素数15～45を有する炭化水素基をそれぞれ示す。]また、これらのワックス成分は、結着樹脂100質量部に対して1～3.0質量部使用するのが好ましい。

【0098】又、本発明に用いられるワックス成分は、ASTM D3418-82]に準じて測定されたDSC曲線における主吸熱ピーク温度(融点)が30～120℃、より好ましくは40～90℃の範囲にある化合物が好ましい。

【0099】上記の如き熱特性を呈するワックス成分を用いることにより、得られるトナーの良好な定着性とはとり、該ワックス成分による解像効果が効率良く発現され、十分な定着領域が確保されることにより、良好な色再現性を呈するカラー画像が得られると共に、従来知られるワックス成分による現像性、前プロセス性や画像形成装置への悪影響を排除することが出来る。ワックス成分の主吸熱ピーク温度(融点)の測定は、例えば「DSC-7」(パーキンエルマー社製)を用いる。装置検出部の温度補正にはイリジウムと垂鉛の融点を用い、熱量の補正についてはイリジウムと鉛の融点を用いる。測定に際しては、測定サンプリングをアルミニウム製パンに入れたものと、対照用としてアルミニウム製パンのみのもの(空パン)をセツトし、20～180℃の測定領域を昇温速度10℃/minで昇温した時に得られるDSC曲線から主吸熱ピーク温度(融点)が求められる。尚、ワックス成分のみを測定する場合には、測定時と同一条件で昇温-降温を行って前履歴を取り除いたワックス成分を測定する場合には、前履歴を取り除く操作を行わず、そのままの状態での測定を行う。

【0100】本発明に係るワックス成分は、透過電子顕微鏡(TEM)を用いたトナーの断面観察において、該ワックス成分が結着樹脂と相溶しない状態で、実質的に球状及び/又は紡錘形で島状に分散されている。

【0101】本発明において、上記の如きワックス成分の分散状態は以下の様に定義される。すなわち、前述のフロー式粒子像測定装置で測定されるトナーの重量基準の粒径頻度分布の平均値を意味する円相当重量平均径D4(μm)に対し、D4×0.9以上であり、D4×1.1以下の長径を有するトナーの断面を2.0μm長さで選び出す。そして、選び出した各トナーの断面の長径Rと、長径Rであるトナーの断面中に存在しているワックス成分に起因する相分離構造の中で、最も大きいもの長径rを計測し、r/Rの相加平均値(r/R)stを求める。得られたr/Rの相加平均値(r/R)stが0.05≤(r/R)st≤0.95を満たす分散状態にある場合、ワックス成分が結着樹脂と相溶しない状態で、実質的に球形、及び/又は紡錘形で島状の分散状態を有しているものとする。

【0102】上記のr/Rの相加平均値(r/R)stが、0.05≤(r/R)st≤0.95を満たす様にワックス成分を分散させることにより、本発明に係る顔料組成物を効率良くトナー粒子中に分散/配置させることが出来るので、トナーの着色性や帯電性の安定化に寄与することが可能となり、又、トナー表面の劣化や画像形成装置への汚染等を防止することが出来るので耐久性も向上する。更に、r/Rの相加平均値(r/R)stが、0.10≤(r/R)st≤0.80を満たす分散状態にある場合、良好な帯電性が維持され、ポリ再現性に優れたトナー画像を長期にわたって形成し得ることが可能となるので好ましい。また、加熱時にはワックス成分が後述する加熱加圧手段に対して効率良く作用するため、トナー中に含有される本発明に係る着色剤の発色性に悪影響をもたらすことなく、加熱加圧手段に対する負荷が軽減され、低温定着性と耐オフセット性も良好なものとなる。

【0103】トナーの断面を観察する方法としては、用いるワックス成分とその外周を構成する結着樹脂との結晶相と非晶相の微細構造の相違を利用して、重金属により一方の成分の電子密度を高めて材料間のコントラストを付ける電子染色法を用いることが好ましい。具体的には、常温硬化性のエポキシ樹脂中にトナー粒子を十分に分散させた後、40℃の養育気温度の中で2日間硬化させ、得られた硬化物を四酸化オスニウム(OsO4)を、また、必要により四酸化オスニウム(OsO4)を併用して電子染色を施した後、ダイヤモンドを備えたウルトラミクロームを用いて薄片状のサンプルを切り出し、透過型電子顕微鏡(TEM)を用いてトナーの断面層形態を観察する。

【0104】本発明に係るトナーには、モノアゾ顔料組成物と共に公知の前電制制御剤を併用することが可能で、特に帯電速度が速く、且つ、一定の帯電量を安定して維持できる前電制制御剤が好ましい。更に、トナー粒子を直接重合法により製造する場合には、重合阻害性が無く水

系分散媒体への可溶化物の無い前電制制御剤が好ましい。

具体的化合物としては、ネガ系荷電制御剤としてシリチル酸、ナフトエ酸、ダイカルボン酸の如きカルボン酸の金属化合物、スルホボン酸又はカルボン酸基を側鎖に持つ高分子型化合物、ホウ素化合物；尿素化合物；ケイ素化合物；カーボクスアレーンが挙げられる。ポジ系荷電制御剤として、四級ブフェニウム塩；該四級ブフェニウム塩を側鎖に有する高分子型化合物；グアニジン化合物；イミダゾール化合物が挙げられる。

【0105】しかしながら、本発明において荷電制御剤の添加は必須ではなく、二成分現像法を用いた場合においては、キャリアとの摩擦帯電を利用し、また、非磁性一成分アブレードコーティング現像法を用いた場合においては、ブレード部材やスリープ部材との摩擦帯電を積極的に利用することでトナー粒子中に必ずしも荷電制御剤を含む必要はない。

【0106】本発明に係るトナーに無機微粉体を添加することは、現像性、転写性、帯電安定性、流動性、及び耐久性向上の為に好ましい実施形態である。無機微粉体としては公知のものが使用可能であるが、特にシリカ、アルミナ、チタニア、或いはそれらの複酸化物の中から選ばれることが好ましく、更にはシリカであることがより好ましい。例えば、係るシリカは珪素ハロゲン化合物やアルコキシドの蒸気相酸化により生成された所謂乾式法、又はヒュームドシリカと称される乾式シリカ、及びアルコキシドや水ガラス等から製造されるいわゆる湿式シリカの両者が使用可能であるが、シリカ微粉体の表面や内部にあるシラノール基が少なく、Na2OやSO32-等の製造残渣の少ない乾式シリカの方が好ましい。

尚、乾式シリカにおいては、製造工程において、例えば、塩化アルミニウム、塩化チタンの如き他の金属ハロゲン化合物を珪素ハロゲン化合物と共に用いることによって、シリカと他の金属酸化物の複合微粉体を得ることも可能でありそれらも包含する。

【0107】本発明に用いられる無機微粉体は、BET法で測定した窒素吸着による比表面積が30m<sup>2</sup>/g以上、特に50～400m<sup>2</sup>/gの範囲のものが良好な結果を与え、トナー粒子100質量部に対して0.3～8質量部使用され、好ましくは0.5～5質量部である。

【0108】上記の如き比表面積が制御された無機微粉体を用いることによって、トナー表面近傍にモノアゾ着色剤やキナクリドン着色剤が存在するような場合においてもトナー粒子への水分吸着量の抑制がなされ、帯電量や帯電速度の制御効果が増大する。又、着色剤による静電帯電起帯体や中間伝写体等への汚染や割れに起因する画像不良を未然に防止する。更には、トナーに適度な流動性が付与されるので、トナーの均一帯電性が相対的に良化し、連続・多枚放りプリントアウトを繰り返しても、上記の如き優れた効果が維持される。

【0109】無機微粉体の比表面積が30m<sup>2</sup>/g未満





像を形成し、更に中間転写体上に転写された多重トナー像を転写材に一括して第2の転写を行うことで多色画像を形成する画像形成方法を用いたフルカラー画像形成装置を示す概略的説明図である。

【0135】図1のフルカラー画像形成装置本体には、静電潜像担持体として直径36mmφの感光体ドラム1を具備し、感光体ドラム1は矢印の方向に回転移動する。

【0136】静電潜像担持体としては、表面のユニバーサル硬度が150〜230N/mm<sup>2</sup>であることが好ましい。

【0137】ユニバーサル硬度は、三角錐硬さは四角錐形状の圧子を荷重をかけながら、測定対象物に押し込むことにより、下式より求まる値である。

$$\text{ユニバーサル硬度 (N/mm}^2\text{)} = (\text{試験荷重}) / (\text{試験荷重下での圧子の測定対象物との接触面積})$$

具体的には、超微小硬度計H100V（フイジヤイシステム/メソテ社製）で測定することができる。

【0138】帯電手段として、直径9mmφの一次帯電ローラ2が感光体ドラム1の表面に接するように配設されている。一次帯電ローラにより均一に一次帯電された感光体ドラム1には、露光装置（不図示）により画像信号に応じて照射されるレーザ光3によって静電潜像が形成される。

【0139】回転現像ユニット4は、感光体ドラム1の表面上に形成された静電潜像を現像してトナー像を形成する為の現像手段を有しており、第1色目のトナーと該トナーの薄層を表面に担持したトナー担持体としての直径16mmφの現像ローラを具備した現像器41、及び第2色目から第4色目のトナーを各々具備した同様の現像器42、43、及び44を併設するものである。例えば、第1色目の現像器41にはイエロートナー、第2色目の現像器42にはマゼンタトナー、第3色目の現像器43にはシアントナー、更に第4色目の現像器44にはブラックトナーを用い、現像時には、回転現像ユニット4が矢印の方向に回転移動することによって、現像器41、42、43、及び44のいずれか一つの現像ローラが、トナー層厚規制部材を当接させて形成したトナーの薄層を介して感光体ドラム1の表面に当接して現像が行われ、現像後に再度現像器が移動することにより感光体ドラム1から現像ローラが離間する。この時、他の各々の現像器は作動一オフになっており、感光体ドラム1には作用せず、上記の現像に影響しない、トナー担持体と静電潜像担持体（感光体ドラム）とは、現像領域において同方向に移動しており、トナー担持体の表面の移動速度は静電潜像担持体表面の移動速度に対して1.05〜3.00倍の速さであることが好ましい。

【0140】感光体ドラム1上に現像された第1色目のトナー像は、矢印の方向に感光体ドラム1と同じ周速度で回転駆動する中間転写体としての中間転写ベルト5の外周面に転写手段としての一次転写ローラ6によって第

1の転写がなされる。この1次転写ローラ6は、中間転写ベルト5の裏面に転写刷を介して当接するものであり、バイアス印加手段15によって1次転写バイアスを印加し得るものである。

【0141】転写が終了した感光体ドラム1の表面は、クリーニング装置13によって転写残余のトナーが除去され、引き続き行われる次の静電潜像形成の為に共せられる。

【0142】以下、第1色目と同様にして第2色目以降のトナー像が現像され、順次中間転写ベルト5上に各色トナーが重ね合わせて転写され、所望のカラー画像に対応した多重トナー像が得られる。

【0143】バイアス印加手段15によって印加される1次転写ローラ6に対する1次転写バイアスは、感光体ドラム1から中間転写ベルト5に順次トナー像を転写する必要がある為、トナーとは逆極性で、例えば、負帯電性トナーを用いる場合には、+100V〜2kVの範囲で設定される。

【0144】感光体ドラムから中間転写ベルトへの転写は、中間転写体の支持部材としての芯金上にバイアス印加手段によりバイアスを付与すること、転写電流が得られ、トナー像の転写が行われる。又、保持部材の背面からコロナ放電ローラ帯電体を利用して行っても良い。

【0145】中間転写ベルト5上に形成された多重トナー像は、搬送されてくる転写材としての記録材Pの裏面に転写手段としての2次転写ローラ7によって一括して第2の転写がなされる。2次転写ローラ7は、記録材Pの裏面に当接して、バイアス印加手段16によって2次転写バイアスを印加し得るものであり、2次転写対向ローラ8に対向して配設され、中間転写ベルト5の下面部に離間可能な状態で配設してある。

【0146】記録材P上に一括して転写されたトナー像は、加熱体で内蔵した定着ローラと加熱ローラを配した加熱定着手段14により定着される。

【0147】第2の転写後に中間転写体（中間転写ベルト）5上の残留している転写残余のトナーにバイアス帯電装置9によって感光体ドラム1と逆極性の電流を付与し、該転写残余のトナーを感光体ドラム1に静電的に再転写させることにより中間転写ベルト5の表面がクリーニングされ、更に感光体ドラム1上に再転写された該転写残余のトナーをクリーニング装置13により回収させることにより感光体ドラム1の表面もクリーニングされる。以後同様な工程が繰り返して実施される。

【0148】中間転写ベルトは、表面の平滑性について考慮する必要があり、「JIS B-0601」で測定される表面の粗さRaが1μmを超えると転写性に影響を生じ、ハーフトーン画像や細線の再現性が低下する。又、第2の転写後に中間転写ベルト上に残存する転写残余のトナーを回収する際、感光体ドラムに十分に再転写させることが出来る、連続してプリントアウトする場合

合、プリントアウト画像上に前の画像が残る中間転写ベルトのクリーニング不良が発生する場合がある。特にこの問題は600dpi以上のデジタル方式の画像形成装置で顕著である。

【0149】中間転写ベルトは、体積抵抗率を $1 \times 10^6 \sim 8 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ の範囲に調整される。体積抵抗率が $1 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 未満では十分な転写電界が得られず、画像の再現性に問題を生じ易い。又、 $8 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ を超えると転写電圧を高くする必要があり、電源の大型化やコンストの増大を招く為、好ましくないので。

【0150】中間転写ベルトの体積抵抗率の測定には、抵抗計「超高抵抗計R8340A」（アドバンスト社製）と「超高抵抗測定用試料箱TR42」（アドバンスト社製）を使用するが、主電極は直径2.5mm、ガードリング電極は内径4.1mm、外径4.9mmとした。

【0151】中間転写ベルトは、中間転写ベルトが0.5%から0.6%に伸張した際の弾性率を500〜400MPaとすることで画像形成時の色ずれを低減することが可能となる。又、弾性率が4000MPaを超えると剛性が高過ぎ、中間転写ベルトスラズな回転を阻害する場合があり、トナー固着の原因にもなる。

【0152】中間転写ベルトの弾性率は、以下の方法で測定される。即ち、中間転写ベルトからサンゾルを幅20mm、長さ100mmで両方向に切り出し、厚さを測定した後、引張り試験機「テンシロンRTC-1250A」（オリエンテック社製）に装着する。厚さにはサンゾル内の5点の平均値を用いる。50mmの測定間隔で5mm/分の試験速度により引張り試験を行い、伸びと応力をレコーダーで記録し、伸びが0.5%と0.6%の時の応力を読み取り、下式を用いて弾性率を算出し、5回の平均値をもって弾性率とする。

【0153】弾性率[MPa] =  $(f_2 - f_1) / (2 \times l) \times 1000$

（式中、f1は0.5%伸びの応力[N]、f2は0.6%伸びの応力[N]、lはサンゾルの厚さ[mm]を示す。）

中間転写ベルトの破断伸びは5〜850%に調整される。破断伸びが5%未満ではベルトとして脆く、若干の伸びで破損を招いたり、長時間にわたって張力をかけられたままの状態が続くと、中間転写ベルトの寿命が短くなるという問題が発生する。又、破断伸びが850%を超えると伸びが大き過ぎ、中間転写ベルトの回転時に伸縮を生じて色ずれの悪化を招いたり、トナー固着の原因にもなる。

【0154】中間転写ベルトの破断伸びの測定は、引張り速度を50mm/minに変えた以外は、上記弾性率と同様に行い、破断した点の測定開始時からの変位[mm]を測定し、下式から算出し、5回の平均値をもって破断伸びとする。

【0155】破断伸び[%] =  $(L / 50) \times 100$

中間転写ベルトの内厚は40〜300μmの範囲が好ましい。肉厚が40μm未満では成形安定性に欠け、厚さを生じ易く、耐久強度も不十分で、ベルトの破断や割れが発生する場合がある。又、肉厚が300μmを超えると画像形成装置の架装軸部位での内面と外面の間差が大きくなり、外面の取組による画像飛び散り等の問題が発生し易く、曲面耐久性の低下やベルトの剛性が高くなりすぎて駆動トルクが増大し、本体の大型化やコンスト増大を招くといった問題も生じる。

【0156】中間転写体にはドラム状の中間転写ドラムを用いてもよく、この場合には、外周面に保持部材を設けたもの、基材上に導電付手部材、例えば、カーボンブラック、酸化亜鉛、酸化銅、炭化生炭、又は酸化チタンを十分に分散させた導電層（例えば、ニトリルアジエンチーパー）を有するものが用いられ、支持部材の表面に形成した弾性層が「JIS K-6301」で測定される硬度が10〜50度であるものが好ましく用いられる。

【0157】本発明の画像形成方法では、着色剤として特定のモノアゾ顔料組成物を含有したトナーを用いることとによって、トナーの帯電性を高く維持することが可能となるので、現像ローラの知きトナー担持体上でのトナーの塗布状態を均一で良好なものとすることが可能となり、高解像度・高精細な画像形成を行うことが出来る。特に1成分系現像剤による接触現像方式に好適である。

【0158】又、前述の如き中間転写体上に転写されたトナー像を転写材に第2の転写を行うような場合において、着色剤として特定のモノアゾ顔料組成物を含有するトナーを用いることによって、転写工程の影響を最小限に抑制されるので、高品位なフルカラー画像を得ることが出来る。

【0159】次に、複数の画像形成部にて各々異なる色のトナー像を形成し、これらを同一転写材上に順次重ね合わせて転写することで多色画像を形成する画像形成方法について、図2に示すフルカラー画像形成装置の概略的説明図を用いて説明する。

【0160】フルカラー画像形成装置本体には、第1の画像形成ユニットPa、第2の画像形成ユニットPb、第3の画像形成装置ユニットPc、及び第4の画像形成装置ユニットPdが併設されており、各々の画像形成装置ユニットで異なる色のトナー像が現像された後、転写材搬送ベルトによって搬送される転写材上に転写され、更に加熱加圧定着されることによってフルカラー画像が得られる。

【0161】上記画像形成装置に併設される各画像形成ユニットの構成について、第1の画像形成ユニットPaを例に挙げて説明する。

【0162】第1の画像形成ユニットPaには、静電潜

像担持体として直径2.4mmφの感光体ドラム119aを具備し、感光体ドラム119aは矢印の方向に回転移動する。

【0163】帯電手段として、直径1.2mmφの一次帯電ローラ116aが感光体ドラム119aの表面に接するように配設されている。一次帯電ローラ116aにより均一に一次帯電された感光体ドラム119aには、露光装置113aより画像信号に応じて照射されるレーザー光114aによって静電潜像が形成される。

【0164】現像装置117aは、感光体ドラム119aの表面上に形成された静電潜像を現像してトナー像を形成する為の現像手段を有しており、第1色目のトナーと被トナーの薄層を表面に担持した直径1.8mmφの現像ローラ115aがトナーの薄層を介して感光体ドラム119aに接するように配設されており、第1色目のトナー像が現像される。

【0165】トナー担持体と静電潜像担持体（感光体ドラム）とは、現像領域において同方向に移動しており、トナー担持体表面の移動速度は、静電潜像担持体表面の移動速度に対して、1.05～3.00倍であることが好ましい。

【0166】感光体ドラム119a上に現像された第1色目のトナー像は、ベルト状の転写材担持体120によって搬送されてくる転写材Pの表面に転写手段としての転写ブレード111aによって転写される。この転写ブレード111aは、転写材担持体120の裏面に転写剤を介して当接するものであり、バリエーション加手段112aによって転写バリエーションを加し得るものである。

【0167】転写が終了した感光体ドラム119aの表面は、クリーニング装置118aにより転写残のトナー像が除去され、引き続き行われる次の静電潜像形成の為に供せられる。

【0168】本発明に係る画像形成装置は、第1の画像形成ユニットPaと同様の構成で、現像装置に保有されるトナーの色が異なる第2の画像形成装置ユニットPb、第3の画像形成装置ユニットPc、及び第4の画像形成装置ユニットPdの4つの画像形成装置ユニットを併設するものである。例えば、第1の画像形成装置ユニットPaにはイエロートナー、第2の画像形成装置ユニットPbにはマゼンタトナー、第3の画像形成装置ユニットPcにはシアントナー、更に第4の画像形成装置ユニットPdにはブラックトナーを各々用い、各画像形成装置ユニットの転写部で各色トナー像が転写材上に順次転写される。この際、この工程中にレジストレーションを含むせつ転写材を移動させ、同一転写材上に各色トナーは重ね合わせられ、終了すると分離帯電器121によって転写材担持体120上から転写材Sが分離され、搬送ベルトの如き搬送手段によって定着器123に送られ、ただ一回の定着によって所望のフルカラー画像が得られる。

【0169】図2において、転写材担持体120は無端のベルト状部材であり、このベルト部材は画像形成の進行に伴い、駆動ローラ180によって矢印の方向に移動する。転写材担持体120の周囲には、ベルト駆動ローラ181、ベルト除電装置182、及びベルトクリーニング装置183が配設され、又、一對のレジストローラ124が転写材ホルダー内の転写材Sを転写材担持体に搬送する為に設けられている。

【0170】上記の如き画像形成装置において、転写手段としては、転写材担持体の裏面側に当接する転写ブレードに代えて、ローラ状の転写ローラを用いたり、コロナ帯電器の如き非接触の帯電手段を用いることも可能である。

【0171】又、転写材を搬送する為の搬送手段としては、加工の容易性や耐久性の観点からテフロン繊維のメッシュを用いた搬送ベルトやポリエチレンテフロン樹脂、ポリイミド系樹脂、及びフレンタン系樹脂の如き薄い誘電体シートを用いた搬送ベルトが用いられるが、ドラム式の搬送手段を有する構成としても良い。

【0172】上記の如き画像形成装置では、各画像形成装置ユニットの転写部において、同一転写材上に各色トナー像を順次転写する為、先に転写されたトナー像が後から転写されてくるトナー像を担持する感光体ドラムと接する。この際、先に転写が完了している転写材上のトナー像を形成するトナー粒子中に不安定な帯電状態にあるものが存在する場合、続いて転写が行われる感光体ドラムに引き戻される所謂「再転写現象」を生じ、画質低下を招く発端となる。しかしながら、本発明においては、有彩色現像剤の各々のトナー粒子中の着色剤の種類と含有量を特定することで、上記の如き画像不良を未然に防止することが出来る。

【0173】本発明の画像形成方法に好ましく用いられる加熱加圧手段とは、転写材上のトナー画像を加熱加圧定着して定着画像を形成するものであり、前記加熱加圧手段は、(i)少なくとも1個の加熱体を有する回転加熱部材と該回転加熱部材と相互圧接してニップ部を形成する回転加圧部材を有し、(ii)転写材上のトナー画像との接点面に塗布されるオフセット防止用液体の消費量が0～0.025mg/cm<sup>2</sup>（転写材の単位面積当り）に設定されており、(iii)前記ニップ部で転写材を扶持搬送しながら、前記回転加熱部材と回転加圧部材によって転写材上のトナー画像を加熱加圧するものである。

【0174】加熱定着手段の一部を構成する回転加熱部材とは、転写材上のトナー画像を定着するための熱を付与するためのものであって、(i)熱ローラ方式の加熱加圧手段に用いられ、内部にトナー画像に熱を付与する為の加熱体を有する円筒状部材、(ii)フイルム方式の加熱加圧手段に用いられ、内部にトナー画像に熱を付与する為の支持体に固定支持させた加熱体を有し、該加熱体に圧接されながら移動駆動する円筒状の耐熱性エント

レスフイルム状部材、(iii)電磁誘導方式の加熱加圧手段に用いられ、内部に磁界発生手段を有し、該磁界発生手段の作用で電磁誘導発熱することによってトナー画像に熱を付与する為の発熱層を有する円筒状の耐熱性エントレスフイルム状部材の如き部材が例示される。

【0175】又、回転加圧部材とは、前記回転加熱部材と相互圧接してニップ部を形成し、該ニップ部で転写材を扶持搬送しながら転写材上のトナー画像を加熱加圧するものである。

【0176】本発明の画像形成方法において、転写材上のトナー画像との接点面に塗布されるオフセット防止用液体の消費量は0～0.025mg/cm<sup>2</sup>（転写材の単位面積基準）であることが好ましく、より好ましくは、オフセット防止用液体が全く塗布されない状態に設定される。これによって上記の如きオフセット防止用液体に起因する問題を未然に解決することが出来ると共に、上記の如き現像剤を用いることで加熱加圧手段の性能を長期にわたって維持し、優れた定着画像を得ることが可能となる。

【0177】オフセット防止用液体の消費量の測定には、対象となる加熱加圧手段の最大紙張域に対応した一般事務用再生紙（再生ペーパーの配合率≧70%）を用い、該再生紙を100枚分通紙した際に消費されるオフセット防止用液体の重量（mg）を用いた再生紙の総面積（cm<sup>2</sup>）で除した値（mg/cm<sup>2</sup>）をもって定義される。

【0178】本発明に係るオフセット防止用液体としては、－15℃から30.0℃近くまで液状を保ち、難溶性に覆れるものが用いられる。具体的に、ジメチルシリコンオイルやメチル基の一部分を他の置換基に置き換えた変性シリコン、及びこれらを混合したのや界面活性剤を少量添加したもの等が挙げられ、100～1000.0mm<sup>2</sup>/s（cSt）のものが好ましく用いられる。

【0179】上記の如きオフセット防止用液体の定着ローラへの塗布方法としては、従来公知の方法が用いられ、塗布フエルト、フエルトベットの、フエルトローラ、ウェエ、ボアフロンツロップ、等に染み込ませて塗布する方法やオイルパン、汲み上げローラ等により直接塗布する方法が挙げられる。

【0180】本発明の画像形成方法に用いられる好適な加熱加圧手段を添付図面を参照しながら説明する。

【0181】図3は、内部に加熱体を有する円筒状の加熱ローラを回転加熱部材とし、該加熱ローラの表面に定着残のトナーを除去する為のクリーニング部材と転写材の巻き付き防止用の分離部材が配設されている熱ローラ方式の加熱加圧手段の一例の概略図である。

【0182】内部にヒーター211aの如き加熱体を有する円筒状の加熱ローラ211からなる回転加熱部材と回転加圧部材としての円筒状の加圧ローラ212とは相

互圧接してニップ部を形成し、作動時には各々は矢印の方向に回転する。

【0183】未定着トナーTをトナー画像として担持した被加熱材としての転写材Pは、搬送ベルト213によって図面右方（上流側）より搬送され、加熱ローラ211と加圧ローラ212とのニップ部で転写材Pを扶持搬送しながら加熱加圧することによって、転写材P上に定着画像を形成し、図面左方（下流側）に排出される。

【0184】尚、本発明に係る加熱加圧手段としては、

図4(a)や(b)に示したような転写材Pを加熱ローラ211や加圧ローラ212から分離する為の分離爪14aや214bを有するものも用いることができる。

【0185】又、図4(a)に図示したような加熱ローラ211の表面の定着残のトナーを除去しながらオフセット防止用液体の塗布を行うことを目的としたフレンチ繊維を円筒状に直設したクリーニングローラ215やオフセット防止用液体を含浸させたフエルト状オイルパッド216、更には、図4(b)に図示したようなオフセット防止用液体を含浸させたクリーニングローラ217を配設した場合には、転写材に対するオフセット防止用液体の消費量が0～0.025mg/cm<sup>2</sup>の範囲となるように設定される。尚、図4(a)、(b)においては、分離爪を有する装置を例示しているが、当然、分離爪を有さない場合においても同様である。

【0186】従来、オフセット防止用液体は加熱ローラや加圧ローラの表面保護の役割も兼ねている為、オフセット防止用液体の消費量を上記の如き範囲に設定した場合は、その役割が十分なものとならず、長期使用によって加熱ローラ211や加圧ローラ212の表面に生じる傷や削れ、更にはそれらに起因する難溶性の低下等を生じ易い。このような状態の加熱加圧手段では、加熱ローラや加圧ローラへの転写材の巻き付き現象が発生し易く、上記の如き分離爪を併設した場合には重大な問題を生じるが、本発明では、前述の如き鋼料組成物を特定したトナーを用いることによって上記の如き加熱加圧手段に対する負荷が軽減され、長期にわたって優れた定着画像を得ることが可能となる。

【0187】本発明に係る加熱加圧手段に用いられる加熱ローラ211には、例えば、外径12mm、厚み2～5mm程度のアルミニウムのパイプを芯金とし、この外周面に厚み200～500μmのシリコンゴム、或いはフロンをコーティングしたものを用いられる。

【0188】又、加圧ローラ212としては、例えば、直径10mmのSUSのパイプを芯金とし、その外周面にシリコンゴムを厚み3mm程度で被覆したものが用いられる。

【0189】加熱ローラ211の内部に設けられたヒーター211aにはバロゲンランプなどの管状発熱ヒーターが用いられ、所定の電圧が印加されることによって発熱し、その放射熱によって加熱ローラ211が加熱され

る。この際、加熱ローラ211やそれに圧接する加圧ローラ212は比較的緩やかに加熱されていくものの、一般にそれらの熱容量は大きい為、長時間にわたって加熱される場合が多く、加熱ローラ211や加圧ローラ212は熱劣化を受け易い。特に、再生紙を使用したり、オフセット防止用液体の塗布量が少ない場合には、加熱ローラ211や加圧ローラ212に腐食割れが発生し易いので、熱劣化が促進され、ローラ表面の離型性の低下に起因する問題を生じる。しかし、前述の如き顔料組成物を特定したトナーを用いることによって上記の如き加圧手段に対する負荷が軽減され、長期にわたって優れた定着画像を得ることが可能となる。

【10190】図5(a)は、内部に支持体に固定支持させた加熱体を有し、該加熱体に圧接されながら移動駆動する円筒状の耐熱性エンプレスフィルムを回転加熱部材とし、該エンプレスフィルムを介してトナー画像を加熱加圧するフィルム方式の加熱加圧手段の一例の分解斜視図であり、図5(b)は、上記加熱加圧手段の要部の拡大横断面図である。

【10191】内部に支持体330に固定支持させた低熱容量金属材料加熱体331を有する円筒状の耐熱性エンプレスフィルム332を介する回転加熱部材と耐熱性エンプレスフィルム332を介して回転加圧部材としての円筒状の加圧ローラ333とは相互圧接してニツヅ部を形成すると共に、作動時には矢印の方向に回転し、トナー画像を担持した被加熱体としての転写材を耐熱性エンプレスフィルム332に密着させて加熱体331に圧接し、耐熱性エンプレスフィルム332と共に移動駆動させる。

【10192】固定支持された加熱体331は、ヒーター基板331a、通電発熱低抵抗体(発熱体)331b、表面保護層331c、接温素子331d、等よりなる。

【10193】ヒーター基板331aは、耐熱性、絶縁性、低熱容量、高熱伝導性を呈する部材が好ましく、例えば、厚み1mm、巾10mm、長さ240mmのアルミナ基板である。

【10194】発熱体331bは、ヒーター基板331aの下面(フィルム332との対面側)の略中央部に長手に沿って、例えば、Ag-Pd(銀ペラジウム)、Ta<sub>2</sub>N、RuO<sub>2</sub>の如き電気低抵抗材料を厚み約10μm、巾1~3mmの線状、又は細帯状にスクリーン印刷等により塗工し、その上に表面保護層331cとして耐熱ガラスを約10μmコートしたものである。

【10195】接温素子331dは、一例としてヒーター基板331aの上面(発熱体331bを設けた面とは反対側面)の略中央部にスクリーン印刷等により塗工して具備させたPt膜の如き低熱容量の側置低抵抗体である。【10196】加熱体331は、発熱体331bに対して面画像形成スタート信号により所定のタイミングにて通電

することで発熱体331bを略全長にわたって発熱させる。

【10197】通電はAC100Vであり、接温素子331cの検知温度に応じてトリアックを含む通電制御回路(不図示)により通電する位相角を制御することにより供給電力を制御している。

【10198】加熱体331は、ヒーター基板331a、発熱体331b、表面保護層331cの熱容量が小さいので、発熱体331bへの通電によって加熱体331の表面が所望の定着温度まで急速に温度上昇したり、未使用時には室温付近まで急冷する為、耐熱性エンプレスフィルム330や回転加圧部材としての加圧ローラ333に与える熱衝撃は大きく、離型性ものとなっているが、前述の如き顔料組成物を特定したトナーを用いることによって上記の如き加熱加圧手段に対する負荷を軽減し、長期にわたって優れた定着画像を得ることが可能となる。

【10199】回転加熱部材と回転加圧部材との間に位置する円筒状の耐熱性エンプレスフィルム332には、耐熱性、強度確保、耐久性、及び低熱容量の観点から、厚さ20~100μmの単層、或いは複合層からなる耐熱性シートであることが好ましく、例えば、ポリイミド、ポリエーテルイミド(PEI)、ポリエーテルサルホン(PES)、4フッ化エチレン-パーフルオロサルキルビニルエーテル共重合体樹脂(PFA)、ポリエーテルエーテルクトン(PEEK)、ポリパラベン酸(PPA)、或いは複合層フィルム、例えば厚さ20μmのポリイミドフィルムの少なくともトナー画像当接面側に4フッ化エチレン樹脂(PTFE)、PAR、FEPの如きフッ素樹脂やシリコン樹脂、更にはそれにか、ボンディング剤、グラファイト、導電性インスカの如き導電材を添加した離型性コート層を厚み10μmに施したものが好ましい。

【10200】又、回転加圧部材である加圧ローラ333は、上記の如き耐熱性エンプレスフィルム332を移動駆動させる為の駆動ローラを兼ねているので、トナー等に対する離型性に優れただけでなく、耐熱性エンプレスフィルム332との密着性を有することが好ましく、例えば、シリコンゾムの如きゴム弾性体を用いられ、上述したように加圧ローラ333に加わる熱衝撃は大きく、長期使用による加圧ローラ333の表面劣化は上記の如き加熱加圧手段の駆動機構そのものに影響を及ぼすが、前述の如き顔料組成物を特定したトナーを用いることによって上記の如き加熱加圧手段に対する負荷を軽減し、長期にわたって優れた定着画像を得ることが可能となる。

【10201】図6は、内部に磁界発生手段を有し、該磁界発生手段の作用で電磁誘導発熱する発熱層を有する円筒状の耐熱性エンプレスフィルムからなる加熱体を回転加熱部材を有する電磁誘導方式の加熱加圧手段の一例の

模式図である。

【10202】内部に励磁コイル440、励磁コイル440が巻き付けられるコイル芯材(磁性体)442、及び励磁コイル440を支持しながら耐熱性エンプレスフィルム447の走行をガイドする滑板443からなる磁界発生手段を有し、該磁界発生手段に圧接されながら移動駆動する円筒状の耐熱性エンプレスフィルム447からなる回転加熱部材と耐熱性エンプレスフィルム447を介して回転加圧部材としての円筒状の加圧ローラ448とは相互圧接してニツヅ部Nを形成すると共に、作動時には矢印の方向に回転し、トナー画像Tを担持した被加熱体としての転写材Pを耐熱性エンプレスフィルム447に密着させて磁界発生手段に圧接し、耐熱性エンプレスフィルム447と共に移動駆動させる。

【10203】この時、上記磁界発生手段によって発生する磁界は、励磁回路(不図示)から10kHz~500kHzの周波数の交番電流が印加されることによって励磁コイル440の周囲に矢印で示した磁束Hが生成消散を繰り返す。この変動する磁界中を移動する耐熱性エンプレスフィルム447中の導電層(誘導磁性体)447bには、電磁誘導によってその磁界の変化を少なくするように矢印で示したような渦電流Aが発生する。この渦電流は導電層の表皮抵抗によってジュール熱に変換され、結果的に耐熱性エンプレスフィルム447中の導電層が発熱源となる。このように耐熱性エンプレスフィルム447の表面近くが直接発熱するので、フィルム基層の熱伝導率、熱容量、及び耐熱性エンプレスフィルムの厚さにも依存しない急速加熱が実現出来る。

【10204】トナー画像Tを担持した被加熱体としての転写材Pは、耐熱性エンプレスフィルム447に密着してニツヅ部Nを通過することによって、転写材P上に定着画像を得ることが出来る。

【10205】本発明に係る加熱加圧手段に用いられる円筒状の耐熱性エンプレスフィルム447は、少なくともフィルム基層447a、導電層447b、及び表面層447cの3層からなるものが好ましく用いられ、例えば、厚み100μm~100μmのポリイミド等の耐熱性樹脂をフィルム基層447aとし、その基層447aの外周面上(被加熱体圧接面側)に導電層447bを、例えば、Ni、Cu、Cr等の金属を厚み1μm~100μmでメッキ等の処理によって形成している。更にその導電層447bの自由面に、例えば、PFAやPTFEの如きトナーとの離型性に優れた耐熱性樹脂を混合、又は単独で被覆して表面層447cを形成したものである。又、フィルム基層447aに導電層の役割を持たせ2層構成としてもよい。

【10206】コイル芯材442は、例えば、フェライトバーやローイの如き高透磁率で残留磁束密度の低い材料で形成されている。残留磁束密度の低い材質をコイル芯材442に用いることで、芯材自身に発生する渦電流を抑

制することが出来るので、コイル芯材442からの発熱がなくなり効率が高まる。又、高透磁率の材質を用いることによって、コイル芯材442が磁束Hの通り道になり、外部への磁束漏れを可能な限り抑えることが出来る。

【10207】励磁コイル440は、導線(電線)として一本ずつが各々絶縁被覆された銅製の細線を複数本束ねたもの(束線)を用い、これを複数回巻いたもので構成される。又、励磁コイルバターンをガラス入エポキシ樹脂(汎用電気基板)やセラミックスの如き非磁性体の基板平面上に多層印刷したシートコイル基板を用いてもよい。

【10208】滑板443は、液晶ポリマーやフェノール等の耐熱樹脂で構成され、耐熱性エンプレスフィルム447との対向面には耐熱性エンプレスフィルム447との摩擦低抵抗を減少させる為に、例えば、PFAやPTFEによる樹脂コート、もしくは滑り性に富むガラスコーティングが施されている。

【10209】加圧ローラ448は、芯金の周囲にシリコンゴムやフッ素ゴム等を巻いて構成される。この加圧ローラ448は、軸受手段と付勢手段(いずれも不図示)により所定の押圧力Fをもちつつ耐熱性エンプレスフィルム447を介して滑板443の下面に圧接させて配設しており、滑板443との間に耐熱性エンプレスフィルム447を挟持しながらニツヅ部Nを形成する。

【10210】ニツヅ部Nでは磁界発生手段によって発生する磁界が集中している為、電磁誘導発熱によって耐熱性エンプレスフィルム447の表面付近が急速に直接発熱する。この結果、耐熱性エンプレスフィルム447の表面や加圧ローラ448には大きな熱衝撃が与えられ、トナー等に対する離型性や耐熱性エンプレスフィルム447との密着性が低下することになるが、前述の如き顔料組成物を特定したトナーを用いることによって上記の如き加熱加圧手段に対する負荷を軽減し、長期にわたって優れた定着画像を得ることが可能となる。

【10211】図9は、本発明に係る画像形成装置の一例を示す概略構成図である。

【10212】被帯電体である像担持体としての感光体ドラム5011は、矢印Aの方向に回転し、接触帯電部材である帯電ローラ502によって、例えば、感光体ドラム501の表面電位(暗部電位:Vd)が約-700Vに均一帯電される。次いで、画像信号に応じて潜像形成手段503より照射されるレーザ光しによって感光体ドラム5011は露光され、画像部分に相当する露光部の感光体ドラム501の表面電位(明部電位:Vi)は約-100Vとなり、静電潜像が形成される。

【10213】感光体ドラム501上の静電潜像は、プロセスカートリッジによって画像形成装置から着脱可能である現像装置504で感光体ドラム501に対して近接配置し、例えば近接現像方法によって現像され、トナー像

として可視化される。

【0214】感光体ドラム501上に形成されたトナー像は、転写ローラ505によって転写材としての記録材Pに転写され、記録材P上に転写されたトナー像は加熱加圧手段（不図示）により定着される。

【0215】転写されずに感光体ドラム501の表面上に残存している転写残余のトナーはクリーニングブレード（不図示）により掻き取られ、廃トナー容器（不図示）に回収され、クリーニングされた感光体ドラム501は再度帯電され、以後同様に画像形成が繰り返される。

【0216】現像装置504は、一成分現像剤としてのトナーを収容した現像容器の長手方向に延在する開口部にトナー担持体としての現像スリーブ504aを有しており、該現像スリーブ504aは、感光体ドラム501と対向設置され、感光体ドラム501上の静電潜像を現像して可視化するようにになっている。

【0217】図中、現像スリーブ504aは、現像容器の開口部に右略半周面を現像容器の内部に突入し、左略半周面を現像容器の外部に露出して横設されている。現像容器の外部に露出している面は、右方に位置する感光体ドラム501に対向している。

【0218】現像スリーブ504aは矢印Bの方向に回転駆動され、その表面にはトナーとの接触確率を高めることでトナーの効率良い摩擦帯電と良好なトナー搬送を行うための適度な凹凸を有する。現像スリーブ504aとしては、例えば、直径16mmのアルミニウム製スリーブ表面にプラスチック処理を施した後、導電性グラファイト粒子とカーボンブラックがフェノール樹脂に15：1：1.5の割合で含有している合成樹脂の表層を設けたコーティングで表面粗さ（R<sub>z</sub>）が0.5～10μmに調整したものが用いられ、感光体ドラム501に近接して対向設置され、例えば、感光体ドラム501の周速72mm/秒に対して、現像ローラ502は周速108mm/秒で回転駆動するように設定される。

【0219】現像スリーブ504aの上方位置には、トナー供給部材である弾性ブレード504cとして、例えば、ウレタンやシリコン等のゴム材料、または弾性を有するSUSやシリコン鋼等の金属薄板、又はバネを基体として現像スリーブ504aへの当該面側にゴム材料を接着したものがブレード支持板金によって支持され、弾性ブレード504cの自由端側を現像スリーブ504aの回転方向の上流側に向け、その先端近傍が現像スリーブ504aの表面に当接されるように設けられている。例えば、弾性ブレード504cは厚み1.0mmの板状のウレタンをブレード支持板金に接着した構成になっており、現像スリーブ504aに対する当接圧は2.4. 5～3.4. 3N/m（2.5～3.5g/cm）に設定される。

【0220】尚、本発明において当接圧とは、摩擦係数

が既知の金属薄板を3枚重ねて当接部に挿入し、その中央の1枚を引き抜く際の引つ張り荷重をバネばかり等で測定し、その値から算出される当接荷重のことである。

【0221】弾性ローラ504bは、弾性ブレード504cと現像スリーブ504aの当接部よりも現像スリーブ504aの回転方向の上流側に当接配置され、かつ回転可能に支持されている。弾性ローラ504bの構造としては、例えば、発泡骨格状スポンジ構造や芯金上にレヨンやナイロン等の繊維を植毛したフーアラン構造のものが現像スリーブ504aへのトナーの供給、及び未現像トナーの剥き取りの点から好ましく、例えば、芯金上にポリウレタンフォームを設けた直径12mmの弾性ローラが用いられ、現像スリーブ504aに対して当接幅が1～8mmとなるように配設され、また、現像スリーブ504aに対して、その当接部において相対速度をもたせることが好ましく、例えば、当接幅を3mmに設定し、弾性ローラ504bの周速は現像動作時に72mm/秒（従って、現像スリーブ504aとの相対速度は180mm/秒）となるように駆動手段（不図示）により所定タイミングで回転駆動させる。

【0222】弾性ブレード504cは、現像スリーブ504aとの当接部から弾性ブレード504cの自由端の先端までの距離NEが弾性ブレード504cの中央部から両端部に向かうにしたがって連続的に短くなるように構成されており、更にその両端部では弾性ブレード504の先端位置が現像スリーブ504aとの当接部内にあるように設定される。つまり、現像スリーブ504aの表面上に形成されるトナーの薄層の厚さは、弾性ブレード504cと現像スリーブ504aとの当接部から弾性ブレード504cの自由端の先端までの距離NEが短くなるほど薄くすることが出来るので、弾性ブレード504cによるトナーの供給と未現像トナーの剥き取りが困難となり易い現像スリーブ504aの両端部でのトナーへの規制力を高めることが出来る。

【0223】画像形成の際には、増幅部材（不図示）や弾性ローラ504bの回転駆動によって、現像容器内のトナーは現像スリーブ504aの近傍まで運ばれ、更に現像スリーブ504aと弾性ローラ504bとの当接部で増幅されることによって摩擦帯電を受けながら現像スリーブ504aの表面上に塗布され、現像スリーブ504aが矢印Bの方向に回転するに伴い、弾性ブレード504cの圧接下に送り込まれ、規制力を受けることによって現像スリーブ504aの表面上にトナーの薄層が、例えば、層厚が10～20μmで、トナー塗布量が0. 3～1. 0mg/cm<sup>2</sup>となるように形成される。

【0224】本発明の画像形成方法は、帯電工程に接触帯電手段が用いられることが好ましく、該接触帯電手段に用いられる帯電部材が、（i）導電性支持体上に一層以上の被覆層を有するローラ状に形成されたものであり、（i i）該帯電部材のローラ外径差振れ量がローラ

クラン量以下で、（i i i）該帯電部材の表面は静摩擦係数が1. 00以下で、且つ表面粗さ（R<sub>z</sub>）が5. 0μm以下であることを特徴とする。

【0225】好ましくは、ローラ外径差振れ量/ローラクラン量≤0. 5であり、また静摩擦係数は0. 85以下であることが好ましい。

【0226】本発明に係る帯電部材（以下、帯電ローラともいう）の例を図10～図12に示す。例えば帯電部材は図10に示すようにローラ形状であり、導電性支持体602aと、その外周一帯に形成された弾性層602bと、更にその外周に形成された表面層602dから構成されている。また、他の構成として、図11に示すように弾性層602bと表面層602dとの間に抵抗層602cを設けた3層構造であっても良いし、図12に示すように抵抗層602cと表面層602dの間に第2の抵抗層602eを設けた4層構造であっても良いし、更に抵抗層を設けて、導電性支持体602aの上に4層以上を形成した構造であっても良い。

【0227】本発明に係る帯電ローラの導電性支持体に用いられる材料としては、鉄、銅、ステンレス、アルミニウム、ニッケルの如き金属材料の丸棒を用いることが出来る。更に、これらの金属材料の表面には耐衝性付与を目的として導電性を損なわない程度にメッキ処理を施しても構わない。

【0228】本発明に係る帯電ローラの弾性層は、放電体である感光体に対する給電や帯電ローラの感光体に対する良好な均一密着性を確保することを目的として、適度な導電性と弾性とを付与することが望ましい。また、帯電ローラと感光体の均一密着性を増す為に、弾性層を研磨することによって、中央部が最も太く、逆に両端部に向くほど細くなる、所謂「クランク形状」とすることが好ましい。一般に広く用いられている帯電ローラは、導電性支持体の両端部に所定の押圧力が与えられて感光体と当接するので、中央部の押圧力が小さく、両端部ほど大きくなっている。従って、帯電ローラの真直度が十分でない場合には中央部と両端部に対応する画像に濃度ムラが生じる場合があるが、帯電ローラの形状を上記の如きクランク形状とすることによってこれを未然に防止することが出来る。

【0229】上記の如き弾性層に用いられる材料としては、合成ゴムや熱可塑性エラストマーの如きエラストマーが用いられる。例えば、合成ゴムとしては、天然ゴム（加硫処理等）、EPDM、SBR、シリコンゴム、ウレタンゴム、IR、BR、NBR、CRが挙げられ、熱可塑性エラストマーとしては、ポリオレフィン系熱可塑性エラストマー、ウレタン系熱可塑性エラストマー、ポリスチレン系熱可塑性エラストマー、フッ素系エラストマー、ポリアミド系熱可塑性エラストマー、ポリブタジエン系熱可塑性エラストマー、エチレン酢酸ビニル系熱

可塑性エラストマー、ポリ塩化ビニル系熱可塑性エラストマー、塩素化ポリエチレン系熱可塑性エラストマーを挙げることが出来るが、帯電ローラと感光体との均一密着性の観点から合成ゴム材料が好ましい。特に、DCC帯電方式においては、電圧依存性が少ない極性ゴム材料が好ましく、特にエビクロルビトリノゴムが好ましく用いられる。

【0230】これらの材料は、単独または2種類以上を混合したり、共重合体であっても良く、また、上記の如きエラストマーを発泡成形した発泡体を用いても良い。更に弾性や硬度を調整することを目的として、軟化油や可塑剤の如き添加剤を加えても良い。

【0231】上記の如き弾性層には、上記の材料中にカーボンブラック、導電性金属微粒子、アルカリ金属塩、及びアゾベンゼン系塩等の導電剤を適宜添加することにより、10<sup>8</sup>Ω・cm未満となるように調整することが好ましい。該弾性層の導電性が10<sup>8</sup>Ω・cm以上であると帯電ローラの帯電能力が低くなり、被帯電体を均一に帯電することが困難となる。

【0232】本発明に係る帯電ローラの表面層に用いられる材料としては、樹脂やエラストマーが挙げられ、例えば、樹脂としては、フッ素樹脂、ポリアミド樹脂、アクリル樹脂、ポリウレタン樹脂、シリコン樹脂、ポリラール樹脂、スチレン-エチレン-ブチレン-オレフィン共重合体（SEBC）、オレフィン-エチレン-ブチレン-オレフィン共重合体（CEBC）が挙げられ、また、エラストマーとしては、上記した帯電ローラの弾性層に用いられる材料と同様である。

【0233】但し、帯電ローラの表面層は、放電電体である感光体と接触する為、感光体を汚染から保護すると共に、それ自身が汚染原因とならず、表面層型性の良いものが好ましく、上記の如き樹脂を用いるのが好ましい。

【0234】上記の如き表面層には各種導電剤を添加し、電気抵抗を所望の値に調整することが好ましい。表面層の導電性材料としては、カーボンブラック、酸化銅、酸化ビスマス、酸化亜鉛、硫酸バリウム、銅、アルミニウム、ニッケルが挙げられる。これらの導電剤は表面処理を施しても良く、具体的には、カッティング処理、及び防錆処理が挙げられる。カッティング処理としては、シランカップリング剤及びビタネート系カップリング剤を用いたもの、また、脂肪酸処理としてはステアリン酸の如き酸を用いたものが代表的である。これらの処理を施すことにより、導電剤の表面層材料に対する分散性の向上を図ることができるので好ましい。具体的には、チタネート系カップリング処理を施した酸化銅を用いるのが良い。尚、所望の電気抵抗を得る為には上記の如き導電剤を2種類以上併用しても良い。

【0235】該表面層の電気抵抗は、弾性層の電気抵抗より大きく、10<sup>15</sup>Ω・cm以下に調整されることが好



ましい。該表面層の電気抵抗が弾性層の電気抵抗よりも小さいと被帯電体表面に存在するピンホールや腐等によるリークを防止することが出来ず、 $1.015\Omega\cdot\text{cm}$ よりも大きいと帯電ローラの帯電能力が低くなり、帯電均一性を満足することが困難となる。

【0236】本発明に係る帯電部材には、弾性層中に含有される軟化油や可塑剤等が帯電部材表面にアリードアラトすることと防止することを目的とし、該弾性層に接した位置に抵抗層を新たに設けることも出来る。

【0237】上記の如き抵抗層に用いられる材料は、上記した帯電ローラの弾性層に用いられる材料と同様のものを用いることが出来る。また、該抵抗層は、導電性又は半導電性を有していることが好ましい。この場合、所望の電気抵抗を得る為の導電性材料としては上記した帯電ローラの表面層に用いられる各種導電剤と同様のものを単独、又は2種類以上を併用して用いることが出来る。

【0238】該抵抗層の電気抵抗は、表面層の電気抵抗以下で、弾性層の電気抵抗以上に調整されることが好ましい。該抵抗層の電気抵抗が上記の範囲を外れると、帯電均一性を満足することが困難となる。

【0239】尚、上記の如き帯電ローラを構成する弾性層、表面層、及び抵抗層には、前記の如き各種材料の他に、他の機能を有する材料を適宜用いることが可能である。このような他の材料としては、例えば、弾性層では、2-メソカルトベンズイミダゾールの如き老化防止剤、ステアリン酸、及びステアリン酸塩に代表される滑剤を例示することが出来る。

【0240】本発明において、上記の如き帯電ローラを構成する弾性層、表面層、及び抵抗層の導電性（電気抵抗）の測定は、例えば、抵抗測定装置「絶縁抵抗計Hiresta-UP」(三菱化学社製)を用いて行う。

【0241】具体的には、弾性層の場合には、弾性層を構成する材料を厚さ2mmに膜成形し、また、表面層や抵抗層の場合には、各々の層を構成する材料を塗料化し、そのクリア塗料をアルミシート上にコーティングすることで各々の測定サンプルを準備し、 $23\text{℃}/55\%\text{RH}$ の測定環境下で、10Vの電圧を1分間印加して、各々の導電性を測定する。

【0242】ところで、上記の如き帯電ローラを構成する弾性層、表面層、及び抵抗層の作製は、各層を好適な厚厚に形成するのに適当な方法であれば特に限定されず、樹脂化合物の層形成において公知の方法を用いて作製することが出来る。各々の層の作製は、例えば、予め所定厚に形成されたシート状またはチューブ状の層を接着、又は被覆することによって作製しても良いし、静電スプレーやダイブゾング塗工等、従来より知られている工法、又はそれらに準じて行っても良い。更には、押出し成形によって大まかに層形成した後、研削等によって形状を整える方法であっても良いし、型内で所定の形状

に材料を硬化、成形する方法であっても良い。

【0243】上記の如き帯電ローラを構成する弾性層、表面層、及び抵抗層の層厚は、各々の層の機械的挙現を損なわない範囲であれば特に限定されないが、弾性層であれば0.5mm以上であることが好ましい。該弾性層の層厚が0.5mm未満になると、弾性層に過度な弾性を付与することが出来ず、良好な均一密着性が得られず、帯電均一性を満足することが困難となり好ましくない。

【0244】一方、表面層や抵抗層の層厚は $1\mu\text{m}\sim 1000\mu\text{m}$ であることが好ましい。表面層の層厚が上記範囲よりも小さすぎると、帯電ローラの作成時に層厚のムラが発生し易くなると共に、弾性層の凹凸がそのまま帯電ローラ表面に見えてしまう。これにより均一密着性が損なわれる為、帯電均一性を満足することが出来なくなると共に、転写残余のトナー粒子や外添剤がローラ表面に付着し易くなり好ましくない。また、上記範囲よりも大きすぎると弾性層に付与した適度な弾性が失われ、被帯電体との当接が適正でなくなる為、やはり帯電均一性を満足させることが困難となり好ましくない。

【0245】本発明において、上記の如き帯電ローラを構成する弾性層、表面層、及び抵抗層の層厚は、帯電ローラをカッターナイフ等により切断し、その切断部分を光学顕微鏡により観察し、その層厚を測定する。

【0246】次に、本発明の帯電部材が有する特徴について説明する。

【0247】上記の如き帯電部材であっても、被帯電体である感光体の均一帯電性を改善する為には、帯電部材と感光体の均一密着性を高めていく程、画像形成が進行していくに従い、転写残余のトナーや外添剤の付着が激しくなり、初期の良好な画像形成状態を維持するのが困難となった。

【0248】そこで、本発明者等が鋭意検討を重ねた結果、帯電部材の成形精度、帯電部材表面における静電係数、及び表面粗さが、トナー中の着色剤の種類や分散状態と共に帯電部材への付着性に大きく関与していることを見出したのである。

【0249】即ち、帯電部材と感光体は接触しながら回転している為、帯電部材の成形精度が悪く、ローラ外径差振れ量が大きい場合には、帯電部材と感光体との間に空隙を生じると共に、その空隙距離も様々な間にこの場合、感光体上の転写残余のトナーがその空隙に浸し易くなり、帯電ローラにムラ状に付着/汚染する結果となり、画像不良の原因となる。本発明者等の検討によれば、ローラ外径差振れ量がローラクラン量以下、より好ましくはローラクラン量の $1/2$ 以下であれば、トナーの付着状態にムラが生じないことが明らかとなった。

【0250】本発明において、上記の如きローラ外径差振れ量とローラクラン量の測定は、例えば、「高精度

レーザー測定機LSM-430V」(ミツトヨ社製)を用いて行う。

【0251】具体的には、ローラ外径差振れ量を測定する場合、帯電ローラの外径を測定し、最大外径値と最小外径電の差を外径差振れ量とする。次いで、この測定を5回繰り返し、その平均値をローラ外径差振れ量とする。

【0252】また、ローラクラン量を測定する場合には、帯電ローラの中央部と該中央部から両端部へ90mmの位置の外径を各々5回測定し、得られた中央部の外径の平均値と該中央部から両端部へ90mmの位置における外径の平均値との差をローラクラン量とする。例えば、ローラ長250mmの帯電部材においては、端部から35mm、125mm、及び215mmの3点において外径を測定する。その際、35mm位置における外径の平均値をA(mm)、125mm位置における外径の平均値をB(mm)、更に215mm位置における外径の平均値をC(mm)とすると、ローラクラン量(μm)は以下の式で求められる。

$$【0253】\text{ローラクラン量}(\mu\text{m})=[B-(A+C)/2]\times 1000$$

従来、帯電ローラの弾性層のような部材をクラン形状に成形加工する際には、トランス方式という研磨方法により、短び砥石をローラに準じて移動させながらローラをクラン形状に成形することが一般的であった為、ローラ外径差振れ量をローラクラン量以下に高精度に成形しようとする、非常に多くの時間を必要とした。

これに対して、本発明では幅広研磨方式を採用することにより、帯電ローラに上記の如き形状を成形することが可能となった。

【0254】本発明で採用した幅広研磨方式は、文字通り幅の広い砥石、即ち帯電ローラ長さと同程度の幅の砥石を用い、それを一度に押し当てることにより、僅かな時間でローラ研磨ができるという方式であり、上記の如きクラン形状を高精度に成形することが出来た。

【0255】本発明に係る帯電ローラのローラ硬度は、 $30\sim 75^\circ$ であることが好ましい。該ローラ硬度が $30^\circ$ 未満の場合、研磨加工の際に帯電ローラが砥石から振れ動いてしまい、精度を高めることが困難となる。逆に、ローラ硬度が $75^\circ$ を超える場合、帯電ローラと感光体の均一密着性が確保出来なくなり、帯電不良を生じ易い。

【0256】本発明において、帯電ローラのローラ硬度の測定は、例えば、「Asker-C硬度計」(高分子材料社製)を用い、帯電ローラの任意の5点におけるゴム硬度を測定し、その平均値をもってローラ硬度とする。

【0257】本発明に係る帯電ローラは、ローラ表面の静摩擦係数を1.00以下とすることにより画像不良の発生が抑制される。ローラ表面の静摩擦係数が1.00

を超えるるとローラ表面にトナーが付着し易くなると共に、一度付着したトナーがローラ表面から離脱しにくくなり、帯電不良の原因となる。

【0258】この特性を達成する為には、上記で開示した表面層に用いられる材料の中から静摩擦係数が0.50以下を呈するものを選択することが好ましい。

【0259】上記の如き表面層の材料を選択する為には、対象となる材料をアルミシート上に塗膜として形成し、得られた塗膜シート表面の静摩擦係数を「静摩擦係数測定器HEIDONトリアボギアミューズTYPE:941」(新東科学社製)を用いて測定し、帯電部材の表面層に用いられる材料の静摩擦係数が0.50を求め、静摩擦係数が0.50以下の材料を選択した後、該材料に導電剤やその他添加剤を処方し、帯電ローラ表面の静摩擦係数が1.00以下となるように帯電部材を設計する」と良い。

【0260】本発明において、帯電ローラ表面の静摩擦係数を測定する方法を図13を用いて説明する。尚、該方法は、測定物がローラ形状の場合に好適な方法であり、オイラーのペルト式に準じたものである。

【0261】具体的には、測定の対象となる帯電部材と所定の角度(θ)で接触するペルト(厚さ $2.0\mu\text{m}$ 、幅 $30\text{mm}$ 、長さ $180\text{mm}$ )は、端部が測定部(荷重計)と結ばれ、他端部が重りWと結ばれている。この状態で帯電部材を所定の方向、速度で回転させた時、測定部で測定された力をF(θ)、重りの重さをW(θ)とした時、摩擦係数(μ)は以下の式で求められる。

$$【0262】\mu=(1/\theta)\cdot 1n(F/W)$$

図14は、該方法により求められたチャータの一図であって、帯電部材を60秒回転させたときの測定結果である。該チャータにおいて、帯電部材を回転させた直後に示す荷重値が回転を開始するのに必要な力であり、それ以後の荷重値は回転を継続するのに必要な力であるので、回転開始時( $t=0$ 秒)に示す荷重値が静摩擦力で、また、 $0<t$ (秒) $\leq 60.0$ の任意の時間に示す荷重値が任意の時間における動摩擦力に相当する。従って、帯電部材表面の静摩擦係数μが、以下の式で算出することが出来る。尚、図中のAとBは、上記動摩擦力の上限値と下限値である。

$$【0263】\mu_S=(1/\theta)\cdot 1n(F_{\text{下}}/W)$$

本発明において、帯電部材表面の静摩擦係数の測定には、ステプルス製のペルト(表面の十点平均表面粗さRzが $5\mu\text{m}$ 以下)を使用し、 $100\text{rpm}$ の回転速度で50gの荷重を用いて行った。

【0264】本発明に係る帯電部材の表面は、「JIS B 0601:表面粗さの規格」における十点平均表面粗さ(Rz)を $5\mu\text{m}$ 以下とする。

【0265】帯電ローラ表面に凹凸が存在すると、そこにトナーが侵入してしまい、表面汚れの原因になる。また、一度付着/汚染したトナーは物理的にも離脱するこ

とが円錐となる。従って、帯電ローラ表面は、画像形成用に用いるトナーの粒径以下であることが好ましい。また、帯電ローラの表面が粗い場合には、その表面の凹凸によって微妙に帯電ムラを生じ、結果として画像不良を引き起こすことがあるばかりか、甚だしい場合には感光体表面を浸食(割れ等)することもあるので、帯電部材表面はより滑らかな方が好ましい。

【0266】本発明において、帯電ローラ表面の十点平均表面粗さ(R<sub>2</sub>)の測定は、例えば、「表面粗さ測定器SE-3400」(小坂研究所製)を用いて行い、帯電ローラ表面上の任意の5箇所を測定し、その平均値をもって十点平均表面粗さとする。

【0267】ところで、本発明に係る静電増幅特性には、表面に離型性が付与されている感光体が好ましく用いられ、該感光体表面の水に対する接触角は85度以上、より好ましくは90度以上である。

【0268】感光体表面に離型性を付与する手段としては、感光体表面に高分子結着剤を主体として構成される表面層を設け、(1)表面層を構成する樹脂自体に表面エネルギーの低いものを用いる、(2)撥水性や親油性を付与するような添加剤を表面層に分散する、(3)高い離型性を有する材料を粉体状にして表面層に分散する方法が挙げられる。具体的に、(1)の例として、樹脂の構造中にフッ素含有基、或いはシリコン含有基を性剤等を用いる方法、(2)の例として、フッ素原子を含む化合物、即ち、ポリフッ化エチレン、ポリフッ化ビニリデン、フッ化カーボンをを用いる方法が挙げられる。

【0269】**【実施例】**以下、具体的実施例によって本発明を説明するが、本発明はなんらこれらに限定されるものではない。

【0270】(モノアゾ顔料組成物の製造例1-1) 3-アミノ-4-メトキシベンズアミド5.0部を水100.0部に分散させ、氷を加えて0〜5℃の温度条件に設定し、3.5%HC1水溶液6.0部を加えて2.0分間攪拌した。その後、3.0%亜硝酸ソーダ水溶液5.0部を加えて6.0分間攪拌後、スルファミン酸2部を加えて過剰の亜硝酸を分解した。更に酢酸ソーダ5.0部、9.0%酢酸7.5部を添加し、ジフエニウム塩溶液とした。

【0271】これとは別に、β-ナフトール誘導体①としてN-(5-クロロ-2-メトキシフェニル)-3-ヒドロキシ-2-ナフトアルボキシアミド8.0部およびβ-ナフトール誘導体②としてβ-オキシナフトエ酸3部を水100.0部、水酸化ナトリウム2.5部と共に温度80℃以下で溶解させ、顔料組成物の粒径調整剤としてアモニン界面活性剤であるアルキルベンゼンスルホニ酸ナトリウムを適量添加し、カッブラー溶液とした。

【0272】この溶液を10℃以下の温度条件で上記ジフエニウム塩溶液に添加しカッブリング反応を行う際に、系内をアルカリ性とし、1.0%アビエチン酸ナトリウム水溶液40.0部を加え3.0分攪拌し、塩化カルシウム水和物20.0部を水100.0部に溶解した液を加え、さらに6.0分攪拌しレーキ化反応を行った。この系を酸性とした後、90℃の加熱処理後、濾過・水洗を行い、これを100℃で乾燥し、粉砕を行うことによりモノアゾ顔料(C.I. Pigment Red 269)を含有する顔料組成物を得た。

【0273】更に、上記で得られた顔料組成物にアルカリ処理(pH11)を行うことにより、該顔料組成物中にN-(5-クロロ-2-メトキシフェニル)-3-ヒドロキシ-2-ナフトアルボキシアミド19.00p.p.m、β-オキシナフトエ酸30.0p.p.m、3-アミノ-4-メトキシベンズアミド6.5p.p.mを含有する顔料組成物1-1を得た。

【0274】(モノアゾ顔料組成物の製造例1-2〜1-5) 製造例1-1において、カッブリング反応の際のアルカリ処理及びレーキ化反応を除き、カッブリング反応後のアルカリ処理を酸処理(pH2) (製造例1-2)に；またカッブリング反応後のアルカリ処理(pH11)をアルカリ処理(pH11)と酸処理(pH2)の順に行なった後丁寧な水洗(製造例1-3)に；あるいはカッブラー溶液調製の際、β-オキシナフトエ酸を加えずN-(5-クロロ-2-メトキシフェニル)-3-ヒドロキシ-2-ナフトアルボキシアミドを8.3部とし、カッブリング反応の際のロジン処理及びその後のレーキ化反応を省き、カッブリング反応後のアルカリ処理(pH11)をアルカリ処理(pH11)と酸処理(pH2)の順に行なった後丁寧な水洗(製造例1-4)に；カッブリング反応の際のロジン処理及びレーキ化反応を除き、カッブリング反応後のアルカリ処理(pH11)をアルカリ処理(pH11)と酸処理(pH2)の順に行なった後丁寧な水洗(製造例1-5)に；変更する他は、製造例1-1と同様にして顔料組成物の製造を行った。これにより、該顔料組成物中にN-(5-クロロ-2-メトキシフェニル)-3-ヒドロキシ-2-ナフトアルボキシアミド(β-ナフトール誘導体②)、β-オキシナフトエ酸(β-ナフトール誘導体②)、3-アミノ-4-メトキシベンズアミドが表1-1に示す含有量であるモノアゾ顔料組成物1-2〜1-5を得た。

【0275】(モノアゾ顔料組成物の比較製造例1-1) 製造例1-1において、カッブラー溶液調製の際、β-オキシナフトエ酸を加えずN-(5-クロロ-2-メトキシフェニル)-3-ヒドロキシ-2-ナフトアルボキシアミドを8.3部とし、カッブリング反応の際のロジン処理及びその後のレーキ化反応、カッブリング反応後のアルカリ処理を省く他は、製造例1と同様に顔

料組成物の製造を行った。これにより、該顔料組成物中にN-(5-クロロ-2-メトキシフェニル)-3-ヒドロキシ-2-ナフトアルボキシアミドを6.3、0.0p.p.m、3-アミノ-4-メトキシベンズアミドを2、4.0p.p.mを含有する比較用モノアゾ顔料組成物1-1を得た。

【0276】(モノアゾ顔料組成物の製造例1-6〜1-9) 製造例1-1において、カッブラー成分であるβ-ナフトール誘導体①をN-(5-クロロ-2-メトキシフェニル)-3-ヒドロキシ-2-ナフトアルボキシアミドに代えて、3-ヒドロキシ-2-ナフトアルボキシアミド4.7部を(製造例1-6)；N-ベンズイミダゾリン-3-ヒドロキシ-2-ナフトアルボキシアミド8.0部を(製造例1-7)；N-(3-ニトロフェニル)-3-ヒドロキシ-2-ナフトアルボキシアミド7.8部を(製造例1-8)；3-アミノ-4-メトキシベンズアミドに代えて3-アミノ-4-メトキシフェニル-N、N-ジエチルスルホニアミド5.4部を、及びN-(5-クロロ-2-メトキシフェニル)-3-ヒドロキシ-2-ナフトアルボキシアミドに代えてN-(5-クロロ-2、4-ジメトキシフェニル)-3-ヒドロキシ-2-ナフトアルボキシアミド

・スチレン

・ノブチルアクリレート

・ジビニルベンゼン

・モノアゾ顔料組成物1-3

・ポリエスチル樹脂(ビニル分子量=7000)

・荷電制御剤(ジアルキルサリチル酸のアルミニウム化合物) 2部

・エスチルワックス(前記エスチルワックス構造式において、R<sub>1</sub>=炭素数15のアルキル鎖、R<sub>2</sub>=炭素数16のアルキル鎖、融点=60℃)

からなる混合物をアトマイザー(三井金属社製)を用い3時間分散させた後、65℃にて2、2'-アゾビス(2、4-ジメチルバレロニトリル)3部を添加し、1分間攪拌し、重合性単量体組成物を調製した。

【0279】重合性単量体組成物調製後、高速攪拌装置の回転数を15、000rpmに高めた前記水系分散媒体中に該重合性単量体組成物を投入し、内温60℃のN<sub>2</sub>雰囲気下で、3分間攪拌し、該重合性単量体組成物を造粒した。その後、攪拌装置をバレル攪拌羽根を具備したものに換え、200rpmで攪拌しながら同温度に保持し、重合性ビニル系単量体の重合転化率が90%に達したところで第1反応工程を終了した。更に反応温度を80℃に昇温し、重合転化率がほぼ100%になったところで第2反応工程を終了し、重合工程を完了した。

【0280】重合終了後、冷却した後に希塩酸を添加して難水溶性分散剤を溶解せしめた。更に加圧ろ過器にて水洗浄を数回繰り返した後、乾燥処理を行い、重合体粒子(1-1)を得た。この重合体粒子(1-1)は、重量平均粒径が7、2μmであった。

\*ミド9.2部を(製造例1-9)；使用し、製造例1-7においては、カッブラー溶液調製の際、β-オキシナフトエ酸を加えず、カッブリング反応の際のロジン処理及びその後のレーキ化反応を省く、製造例1-8においては、カッブリング反応の際のロジン処理及びその後のレーキ化反応を省く以外は、製造例1-1と同様に顔料組成物の製造を行った。これにより、該顔料組成物中に使用したβ-ナフトール誘導体①、β-オキシナフトエ酸(β-ナフトール誘導体②)、芳香族アミンが表1-1に示す含有量であるモノアゾ顔料組成物1-6〜1-9を得た。

【0277】(トナーの製造例1-1) 連続攪拌装置クレアミックス(エムテック社製)を具備した2リットル用4つ口フラスコ中に、イソ交換水47.0部とNa<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>・3H<sub>2</sub>Oを投入し、高速攪拌装置の回転数を10、000rpmに設定し、65℃に加熱せしめた。ここにCaCl<sub>2</sub>水溶液を添加し、微少な難水溶性分散剤C<sub>2</sub>a<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>を含む水系分散媒体を調製した。更に希塩酸により水系分散媒体のpHが5、2になるように調整した。

【0278】一方、分散質として、

8.3部

1.7部

0.2部

5部

5部

2部

1.5部

12.5部

【0281】上記重合体粒子(1-1)100部と疎水性アゾ処理シリカ微粉体(BET比表面積：200m<sup>2</sup>/g)2部をヘンシェルミキサー(三井金属社製)で乾式混合して、本発明のトナー(1-1)とした。

【0282】上記トナー(1-1)は、N-(5-クロロ-2-メトキシフェニル)-3-ヒドロキシ-2-ナフトアルボキシアミド(β-ナフトール誘導体①)がトナー(1-1)中の顔料組成物に対して17、5.0p.p.m、β-オキシナフトエ酸(β-ナフトール誘導体②)が2.0p.p.m、3-アミノ-4-メトキシベンズアミドが14p.p.m含有する。

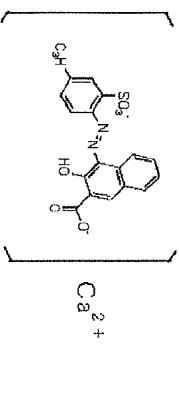
【0283】(トナーの製造例1-2〜1-9、比較製造例1-1) 顔料組成物の種類と添加量を変更する以外は、前記トナーの製造例1-1と同様の方法でトナー(1-2)〜(1-9)及び比較用トナー(1-1)を調製した。なお、トナー(1-2)〜(1-9)及び比較用トナー(1-1)の重量平均粒径、及びトナー中のβ-ナフトール誘導体及び芳香族アミンの含有量(顔料組成物の質量基準)について表1-2にまとめた。



【0284】(トナーの製造例1-10) モノアゾ顔料組成物の製造例1-3で得られた顔料組成物1-3を、下記構造式を有するC.I.PigmentRed57:1 5部に変更する以外は、前記トナーの製造例1-1と同様の方法で比較用トナー(1-2)を調製した。

【0285】

【外23】



【0286】比較用トナー(1-2)は、 $\beta$ -ナフトール誘導体の含有量は64000ppmであり、芳香族アミン

- (トナーの製造例1-13)
- ・スチレン-アクリルアクリレート共重合樹脂 (ガラス転移温度65℃)
- ・顔料組成物1-3
- ・荷電制御剤 (ジアルキルサリチル酸のアルミニウム化合物) (融点=60℃)
- ・エスナルツクス (粘度=60℃)

を混合し、二軸エクストルuderで熔融混練した。この混練物を冷却後、ソルナーミルで粗粉砕し、ジェットミルで微粉砕した。更に、ハイグリティザー(奈良機械製作所社製)を用いて球形化した後に分級し、トナー粒子(1-10)を得た。該トナー粒子(1-10)は、重量平均粒径が7.5 $\mu$ mであった。

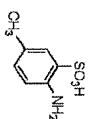
【0291】このトナー粒子(1-10)100部に対して、 $\beta$ -キサメチルジメチルアミンで処理した疎水性シリカ微粉体(BET:250m<sup>2</sup>/g)1.5部をベンゾエリミキサーで乾式混合して、トナー(1-10)を得た。

【0292】上記トナー(1-10)は、N-(5-クロロ-2-メトキシフェニル)-3-ヒドロキシ-2-ナフトレンカルボキシジエニル( $\beta$ -ナフトール誘導体①)のトナー(1-10)中の顔料組成物に対する含有量は17,600ppm、 $\beta$ -オキシナフト二酸( $\beta$ -ナフトール誘導体②)は230ppm、3-アミノ-4-メトキシベンズエニルは18ppmであった。

【0293】(トナーの製造例1-14、1-15)製造例1-13における処方のうち、顔料組成物のみを変更する他は、トナーの製造例1-13と同様の方法でトナー(1-11)と(1-12)を調製した。なお、トナー(1-11)と(1-12)の重量平均粒径、 $\beta$ -ナフトール誘導体に対する $\beta$ -ナフトール誘導体及び芳香族アミンの含有量について表1-2にまとめた。

【0294】(実施例1-1)画像形成装置として、図1における中間転写ベルトを中間転写ドラムに変更した

【外24】



【0287】の含有量は370ppmであった。

【0288】(トナーの製造例1-11)モノアゾ顔料組成物の製造例1-3で得られた顔料組成物1-3を、C.I.PigmentBlue15:3 5部に変更する以外は、前記トナーの製造例1-1と同様の方法で $\beta$ -ナフトールを調製した。

【0289】(トナーの製造例1-12)モノアゾ顔料組成物の製造例1-3で得られた顔料組成物1-3を、C.I.PigmentYellow93 8部に変更する以外は、前記トナーの製造例1-1と同様の方法でイエロートナーを調製した。

【0290】

- (トナーの製造例1-13)
- ・スチレン-アクリルアクリレート共重合樹脂 100部
- ・顔料組成物1-3 4部
- ・荷電制御剤 (ジアルキルサリチル酸のアルミニウム化合物) 2部
- ・エスナルツクス (粘度=60℃) 7部

構成を有し、プロセスベータが32枚(A4サイズ)/分となる様に改造したレーザービームプリンター(キヤノン製:LB P-2160)の改造機を用いた。このプロセスカートリッジにトナーの製造例1-1で得られたトナー(1-1)を投入し、転写材として複写機用普通紙(75g/m<sup>2</sup>)を用い、単色モードにて印刷面積比率4%の文字画像を32枚(A4サイズ)/分のプリンタ速度で3,000枚分をプリントした。その後、画像評価と帯電不良による画像汚れを評価したところ、画像濃度、画像汚れ抑制、転写性、画像カブリ抑制及びドット再現性はいずれもプリント初期と同等であり良好であった。

【0295】さらに、上記画像評価と同様に画像形成装置としてレーザービームプリンター(キヤノン製:LB P-2160)の改造機を用い、このプロセスカートリッジにトナーの製造例1で得られたプロセストナー(1-1)及び、トナーの製造例1-11で得られた $\beta$ -ナフトール、トナーの製造例1-12で得られたイエロートナーを投入し、複写機用普通紙(75g/m<sup>2</sup>)を用いフルカラー画像をプリントしたところ、2次色以上の重ね合わせにおいても良好であり、色再現性の優れた画像であった。また、OHPシート[CG3700](3M社製)上にプリントされたOHP投影画像を評価したところ、透明性に優れ、さらに2次色以上の重ね合わせにおいても良好であり、OHPのフルカラー投影画像の色空間が広く透明性に優れた画像であった。

【0296】評価方法は次の通りであり、後述の実施例

1-2~1-12及び比較例1-1、1-2もこの評価方法に従っている。

【0297】(評価方法)

(1) 画像濃度  
通常の複写機用普通紙(75g/m<sup>2</sup>)に一边が5mmの正方形のベタ画像をプリントアウトし、「X-Rite 504」(X-Rite社製)を用いて、原稿濃度が0.00の白地部分のプリントアウト画像に対する相対濃度を測定した。

- A: 1.40以上
- B: 1.30以上、1.40未満
- C: 1.00以上、1.30未満
- D: 1.00未満

(2) 画像汚れ

1ポイントアイソ1ポイントスベースで構成されるハーフトーン画像を普通紙(75g/m<sup>2</sup>)にプリントアウトした際の画像汚れを目視で評価した。

- A: 発生せず
- B: 軽微な汚れが見られる
- C: 微細な点状の汚れが見られる
- D: 周期的な帯状の汚れや縦スジ状の汚れが見られる

(3) 転写性

ベタ画像形成時の感光体上の転写残余のトナーをワイラータレー画によってレーベリグして剥き取り、それを紙上に貼ったものの反射濃度を「X-Rite 504」で測定する。得られた反射濃度から、ワイラータレーをそのまま紙上に貼った時の反射濃度を差し引いた数値を用いて評価した。数値が小さいほど、転写性が良好であることになる。

- A: 0.03未満
- B: 0.03以上、0.07未満
- C: 0.07以上、0.10未満
- D: 0.10以上

(4) 画像カブリ

ベタ白画像を画出しする際において、現像工程後、転写工程前の感光体上のトナーをワイラータレーによってレーベリグして剥き取り、それを紙上に貼ったものの反射濃度を「X-Rite 504」で測定する。得られた反射濃度から、ワイラータレーをそのまま紙上に貼った時の反射濃度を差し引いた数値を用いて評価した。数値が小さいほど、画像カブリが抑制されていることになる。

- A: 0.03未満
- B: 0.03以上、0.07未満
- C: 0.07以上、0.15未満
- D: 0.15以上

(5) 中間転写ドラムのワツチング  
二次転写残トナーのクリーニング性を目視で観察することにより中間転写ドラム上のワツチングを評価した。

A: 中間転写ドラム上に残存するトナーはなく、良好なプリントアウト画像が得られた。

B: 中間転写ドラム上におおむねトナーが付着しているものの、プリントアウト画像への影響はない。

C: プリントアウト画像上に軽微なトナー汚れが発生。D: 中間転写ドラム上の汚れが著しく、クリーニングローラにはトナーの付着がみられる。

【0298】(6) 普通紙上色再現性

複写機用普通紙(75g/m<sup>2</sup>)上のフルカラー画像を目視評価すると共に、「X-Rite SP68」(X-Rite社製)にて測定し、CIELAB表色系の明度L\*、赤または緑の度合いを表すa\*、黄または青の度合いを表すb\*で決定される色空間立体の体積を求めた。数値が大きいほど色空間が広く、小さいほど色再現性がよいことを意味する。

【0299】<色空間体積>

- A: 250万以上
- B: 200万以上250万未満
- C: 150万以上200万未満
- D: 150万未満

<目視評価>

- A: ヤセゾナ、2次色(赤色、青色)いずれの色再現性も優れる
- B: ヤセゾナの色再現性は優れるが、2次色(赤色、青色)はやや劣る
- C: ヤセゾナ、2次色(赤色、青色)いずれの色再現性もやや劣る
- D: ヤセゾナ、2次色(赤色、青色)いずれの色再現性も劣る

(7) フルカラー投影画像色再現性及び透明性  
OHPシート[CG3700](3M社製)上のフルカラー画像をOHP[9550](3M社製)にて透過画像とし、白色壁面に投影した画像を目視評価すると共に、分光放射輝度計[PR650](フォトリサーチ社製)にて測定し、CIELAB表色系の明度L\*、赤または緑の度合いを表すa\*、黄または青の度合いを表すb\*で決定される色空間立体の体積を求めた。数値が大きいほど色空間が広く、小さいほど色再現性がよいことを意味する。

【0300】<色空間体積>

- A: 250万以上
- B: 200万以上250万未満
- C: 150万以上200万未満
- D: 150万未満

<目視評価>

- A: 鮮やかで、且つ透明性に優れる
- B: 透明性は良好で、ヤセゾナの色再現性は優れるが、2次色(赤色、青色)はやや劣る
- C: 透明性はやや劣り、ヤセゾナ、2次色(赤色、青色)いずれの色再現性もやや劣る
- D: くすみがあり、ヤセゾナ、2次色(赤色、青色)いずれの色再現性も劣る

【実施例 1-2 ～ 1-12 及び比較例 1-1、1-2】  
トナーとして、トナー (1-2) ～ (1-12)、及び  
比較用トナー (1-1)、(1-2) を使用する以外は  
【表 1】

【表 1】  
実施例 1-1 と同様にして評価した。結果を表 1-3 に \*

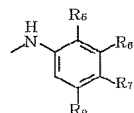
表 1-1

	モノアゾ顔料組成物		β-ナフトール誘導体 (式 2)		①のR9置換基				芳香族アミン (式 3)			モノアゾ顔料組成物中含有量				ロジン 処理
												β-ナフトール誘導体 (ppm)		芳香族アミン (ppm)		
	No.	C. I. Pigment No. (化学式)	R <sub>9</sub>		R <sub>5</sub>	R <sub>6</sub>	R <sub>7</sub>	R <sub>8</sub>	R <sub>10</sub>	R <sub>11</sub>	R <sub>12</sub>	①	② (①/(①+②)*)	①+②		
製造例 1-1	1-1	PR269	[イ]	-OH	-OCH <sub>3</sub>	-H	-H	-Cl	-OCH <sub>3</sub>	-H	-CONHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	19,000	300 (1.6%)	19,300	65	有
製造例 1-2	1-2	PR269	[イ]	-OH	-OCH <sub>3</sub>	-H	-H	-Cl	-OCH <sub>3</sub>	-H	-CONHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	28,000	500 (1.8%)	28,500	18	無
製造例 1-3	1-3	PR269	[イ]	-OH	-OCH <sub>3</sub>	-H	-H	-Cl	-OCH <sub>3</sub>	-H	-CONHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	18,000	250 (1.4%)	18,250	20	有
製造例 1-4	1-4	PR269	[イ]	-OH	-OCH <sub>3</sub>	-H	-H	-Cl	-OCH <sub>3</sub>	-H	-CONHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	18,200	- (0%)	18,200	21	無
製造例 1-5	1-5	PR269	[イ]	-OH	-OCH <sub>3</sub>	-H	-H	-Cl	-OCH <sub>3</sub>	-H	-CONHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	18,000	240 (1.3%)	18,240	19	無
比較製造例 1-1	比較用 1-1	PR269	[イ]	-OH	-OCH <sub>3</sub>	-H	-H	-Cl	-OCH <sub>3</sub>	-H	-CONHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	63,000	- (0%)	63,000	2,400	無
製造例 1-6	1-6	PR150	-NH <sub>2</sub>	-OH	-	-	-	-	-OCH <sub>3</sub>	-H	-CONHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	1,400	25 (1.8%)	1,425	90	有
製造例 1-7	1-7	PR176	[ロ]	-OH	-	-	-	-	-OCH <sub>3</sub>	-H	-CONHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	700	- (0%)	700	190	無
製造例 1-8	1-8	PR31	[イ]	-OH	-H	-H	-H	-NO <sub>2</sub>	-OCH <sub>3</sub>	-H	-CONHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	1,200	24 (2.0%)	1,224	130	無
製造例 1-9	1-9	PR5	[イ]	-OH	-OCH <sub>3</sub>	-H	-OCH <sub>3</sub>	-Cl	-OCH <sub>3</sub>	-H	-SO <sub>2</sub> N(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )	2,100	35 (1.6%)	2,135	179	有

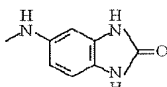
\* 顔料組成物中に含有する β-ナフトール誘導体全量 (①+②) に対する β-オキシナフトエ酸 (β-ナフトール誘導体②) の質量%を示す。

表中、

[イ]



[ロ]



【0303】

表 1-2

トナーの製造例	トナー No.	モノアゾ顔料組成物			重量平均粒径 (μm)	トナー中含有量			
		No.	C. I. Pigment No. (化学式)	添加量 (部)		β-ナフトール誘導体 (ppm)			芳香族アミン (ppm)
						①	② (①/①+②*)	①+②	
製造例1-1	1-1	1-3	PR269	5	7.2	17,500	220 (1.2%)	17,720	14
製造例1-2	1-2	1-1	PR269	5	7.0	17,900	290 (1.6%)	18,190	58
製造例1-3	1-3	1-2	PR269	6	7.1	26,600	470 (1.7%)	27,070	11
製造例1-4	1-4	1-4	PR269	8	7.2	17,700	- (0%)	17,700	13
製造例1-5	1-5	1-5	PR269	6.5	7.3	17,400	230 (1.9%)	27,630	11
製造例1-6	1-6	1-6	PR150	5.5	7.1	1,010	20 (1.9%)	1,030	80
製造例1-7	1-7	1-7	PR176	7	7.3	640	- (0%)	640	176
製造例1-8	1-8	1-8	PR31	8	7.5	1,100	23 (2.0%)	1,123	110
製造例1-9	1-9	1-9	PR5	6	7.0	1,900	38 (2.0%)	1,938	167
比較製造例1-1	1-1	1-1	PR269	5	6.5	62,400	- (0%)	62,400	1,700
製造例1-13	1-10	1-3	PR269	4	7.5	17,600	240 (1.3%)	17,840	18
製造例1-14	1-11	1-6	PR150	4	7.3	1,300	23 (1.7%)	1,323	88
製造例1-15	1-12	1-8	PR31	4	7.4	650	- (0%)	650	184

\* 顔料組成物中に含有する β-ナフトール誘導体全量 (①+②) に対する β-オキシナフトエ酸 (β-ナフトール誘導体②) の質量%を示す。

【表 3】

【表 2】

【0302】

59

(31)

60

61

(32)

62

	画像評価									
	色空間	目視評価	CHT撮影色再現性および透明性		中間転写ベルトのクリーニング性	画像カブリ	転写性	画像汚れ	画像濃度	顔料組成物 No.
			色空間	目視評価						
実施例1-1	A	A	A	A	A	A	A	A	A	1-3
実施例1-2	A	A	A	A	A	B	A	B	A	1-1
実施例1-3	C	C	C	B	B	A	A	A	B	1-2
実施例1-4	C	C	C	B	A	B	B	B	B	1-4
実施例1-5	C	C	C	B	B	A	A	A	B	1-5
実施例1-6	B	B	A	A	B	B	A	B	A	1-6
実施例1-7	C	C	C	B	C	C	C	C	C	1-7
実施例1-8	C	C	C	B	B	B	A	B	A	1-8
実施例1-9	B	B	A	A	B	B	B	B	A	1-9
実施例1-10	A	A	A	A	A	A	A	A	A	1-3
実施例1-11	A	A	A	A	B	B	B	B	A	1-6
実施例1-12	C	C	B	B	C	B	A	B	A	1-8
比較例1-1	D	D	D	C	D	D	D	D	C	比較用1-1
比較例1-2	D	D	D	C	D	D	D	D	D	比較用1-2

表 1 - 3

【0304】(感光体ドラムの製造例2-1) 直径48 mmφのアルミニウム製リソグラーを基体とし、下記に示すような構成の層を順次塗布により積層して、静電潜像担持体としての感光体ドラム(2-1)を作製した。

【0305】導電性被覆層

酸化スズと酸化チタンの粉末をフェノール樹脂に分散したものを主体とする。膜厚15μm。

【0306】下引き層

変性ナイロン及び共重合ナイロンを主体とする。膜厚0.6μm。

mmφのアルミニウム製リソグラーを基体を用いる以外は、感光体ドラムの製造例2-1と同様にして感光体ドラム(2-2)を作製した。

【0311】得られた感光体ドラム(2-2)表面のエニール硬度は190N/mm2であった。

【0312】(中間転写ベルトの製造例2-1) フッ化ビニリデン樹脂(PVDF)100質量部とポリエーテル含有帯電防止樹脂14質量部を2軸の押し出し機を用い、200℃以上で溶融混練後、2mm程度の成型用原料ペレットとした。次いで、インフレーション成型機を用い、上記成型用原料ペレットを加熱溶融し、環状ダイから連続溶融押し出される円筒状のフィルム1の内部と周囲に空気を吹き付けながら形状を整えた後、切断して、円筒状フィルム1を成形した。更に円筒型を用い、得られた円筒状フィルム1の数の除去と外形と表面形状の追加加工を行った後、蛇行防止部材を取り付け、中間転写ベルト(2-1)を得た。

【0313】中間転写ベルト(2-1)は、表面粗さRaが0.03μm、体積抵抗率6.5×10<sup>10</sup>Ω、弾性率800MPa、破断伸び20%、厚さ102μmを呈するものであった。

【0314】(中間転写ベルトの製造例2-2) PVDF100質量部、ポリエーテル含有帯電防止樹脂8質量部、及びスルホン酸塩系界面活性剤4質量部を用い、円筒型による追加加工の条件を変更することを除いては、中間転写ベルトの製造例2-1と同様にして中間転写ベルト(2-2)を得た。

【0315】中間転写ベルト(2-2)は、表面粗さRaが0.11μm、体積抵抗率8.9×10<sup>9</sup>Ω、弾性率600MPa、破断伸び650%、厚さ100μmを呈するものであった。

【0316】(比較用中間転写ベルトの製造例2-1) PVDF100質量部、導電性カーボンプラック18質量部、及び金属微粒子50質量部を用い、円筒型による追加加工の条件を変更することを除いては、中間転写ベルトの製造例2-1と同様にして比較用中間転写ベルト(2-1)を得た。

【0317】比較用中間転写ベルト(2-1)は、表面粗さRaが1.29μm、体積抵抗率7.7×10<sup>5</sup>Ω、弾性率1500MPa、破断伸び3%、厚さ99μmを呈するものであった。

【0318】(比較用中間転写ベルトの製造例2-2) PVDF100質量部、ポリエーテル含有帯電防止樹脂30質量部、及びフッ素系界面活性剤4質量部を用い、円筒型による追加加工の条件を変更することを除いては、中間転写ベルトの製造例2-1と同様にして比較用中間転写ベルト(2-2)を得た。

【0319】比較用中間転写ベルト(2-1)は、表面粗さRaが0.51μm、体積抵抗率3.1×10<sup>9</sup>Ω、弾性率300MPa、破断伸び900%、厚さ108μmを呈するものであった。

【0320】(キナクリドン顔料組成物の製造例2-1)

【外25】

O=C(O)c1cc(NC2=CC=C(C=C2)O)cc(NC3=CC=C(C=C3)C)cc1

【0321】で示される化合物をリン酸中で濃化して2,9-ジメチルキナクリドンを生成した。2,9-ジメチルキナクリドン有するリン酸を水へ分散し、次いで2,9-ジメチルキナクリドンをろ別し、水に温調している粗製の2,9-ジメチルキナクリドン(C.1.P i gment Red 122)を調製した。又、他方で、

【外26】

O=C(O)c1cc(NC2=CC=C(C=C2)C)cc(NC3=CC=C(C=C3)C)cc1

【0322】で示される化合物をリン酸中で濃化して無置換のキナクリドンを生成した。キナクリドン有するリン酸を水へ分散し、次いでキナクリドンをろ別し、水に温調している粗製の無置換のキナクリドン(C.1.P i gment Violet 19)を調製した。

【0323】粗製の2,9-ジメチルキナクリドン6質量部と粗製のキナクリドン34質量部を、水600質量部とエタノール300質量部からなる混合液を有する、コンデンサーを具備した容器に添加し、2,9-ジメチルキナクリドン及びキナクリドンを攪拌しながら混合液を5時間加熱し還流した。冷却後、固溶体顔料をろ別、洗浄した後、再度、水2000質量部に再分散させ、更にアビエチン酸ナトリウム水溶液を添加した。十分に攪拌した後、塩化カルシウム水溶液を添加し、攪拌しながら90℃で加熱処理後、濾別、洗浄を繰り返して行い、これを乾燥後に粉砕してロジン化合物で処理されたキナクリドン固溶体顔料であるキナクリドン顔料組成物(2-1)を得た。

【0324】(キナクリドン顔料組成物の製造例2-2) アビエチン酸ナトリウム水溶液の添加処理を行うことを除いては、キナクリドン顔料組成物の製造例2-1と同様にしてキナクリドン固溶体顔料であるキナクリドン顔料組成物(2-2)を得た。

【0325】(キナクリドン顔料組成物の製造例2-3) キナクリドン顔料組成物の製造例2-1と同様にして、粗製の2,9-ジメチルキナクリドン(C.1.P i gment Red 122)を調製した後、十分に洗浄を行い、これを乾燥後に粉砕してキナクリドン顔料組成物(2-3)を得た。

【0326】(キナクリドン顔料組成物の製造例2-



キシアミドの混合モル比率が、3-アミノ-4-メトキシベンズアニリドのジアノニウム塩：N-（3-ニトロフェニル）-3-ヒドロキシ-2-ナフトレンカルボキシアミド=1：1.03となるように混合し、カッパリソグ反応を行うことを除いては、モノアゾ顔料組成物の製造例2-2と同様にしてモノアゾ顔料組成物（2-8）を得た。

【0347】モノアゾ顔料組成物（2-8）は、モノアゾ顔料（C.I. Pigment Red 31）を主成分としており、N-（3-ニトロフェニル）-3-ヒドロキシ-2-ナフトレンカルボキシアミド950 ppmと3-アミノ-4-メトキシベンズアニリド180 ppmを含有するものであった。

【0348】（モノアゾ顔料組成物の比較製造例2-1）3-アミノ-4-メトキシベンズアニリドの水分散液に3.5%-HCl水溶液を一括投入すると共に、アノニウム塩溶液中の3-アミノ-4-メトキシベンズアニリドのジアノニウム塩とカッパラ溶液中のN-（3-ニトロフェニル）-3-ヒドロキシ-2-ナフトレンカルボキシアミドの混合モル比率が、3-アミノ-4-メトキシベンズアニリドのジアノニウム塩：N-（3-ニトロフェニル）-3-ヒドロキシ-2-ナフトレンカルボキシアミド=1：1.00となるように混合し、カッパリソグ反応終了後、得られた顔料ケーキの洗浄を中性の水のみで洗浄することを除いては、モノアゾ顔料組成物の製造例2-8と同様にして比較用モノアゾ顔料組成物（2-1）を得た。

【0349】比較用モノアゾ顔料組成物（2-1）は、モノアゾ顔料（C.I. Pigment Red 31）を主成分としており、N-（3-ニトロフェニル）-3-

ヒドロキシ-2-ナフトレンカルボキシアミド2000 ppmと3-アミノ-4-メトキシベンズアニリド890 ppmを含有するものであった。

【0350】（モノアゾ顔料組成物の比較製造例2-2）3-アミノ-4-メトキシベンズアニリドの水分散液に35%-HCl水溶液を一括投入すると共に、アノニウム塩溶液中の3-アミノ-4-メトキシベンズアニリドのジアノニウム塩とカッパラ溶液中のN-（3-ニトロフェニル）-3-ヒドロキシ-2-ナフトレンカルボキシアミドの混合モル比率が、3-アミノ-4-メトキシベンズアニリドのジアノニウム塩：N-（3-ニトロフェニル）-3-ヒドロキシ-2-ナフトレンカルボキシアミド=1：1.07となるように混合し、カッパリソグ反応終了後、得られた顔料ケーキの洗浄を中性の水のみで洗浄することを除いては、モノアゾ顔料組成物の製造例2-8と同様にして比較用モノアゾ顔料組成物（2-2）を得た。

【0351】比較用モノアゾ顔料組成物（2-2）は、モノアゾ顔料（C.I. Pigment Red 31）を主成分としており、N-（3-ニトロフェニル）-3-ヒドロキシ-2-ナフトレンカルボキシアミド5300 ppmと3-アミノ-4-メトキシベンズアニリド340 ppmを含有するものであった。

【0352】上記モノアゾ顔料組成物の製造例、及び比較用モノアゾ顔料組成物の製造例で得られたモノアゾ系顔料組成物、及び比較用モノアゾ系顔料組成物の諸性状を表2に示す。

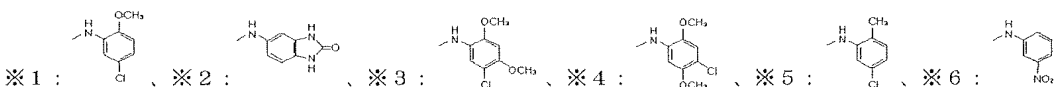
【0353】  
【表4】

表2. 各製造例で得られたモノアゾ顔料組成物の諸性状

製造例	モノアゾ顔料組成物	原材料配合比(モル比) ジアノニウム塩 β-ナフトール誘導体	主成分	モノアゾ顔料の構造				β-ナフトール誘導体含有量 (ppm)	芳香族アミン含有量 (ppm)
				R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>		
製造例2-1	モノアゾ顔料組成物(2-1)	1：1.02	C.I.PR-150 (90%) アビエジン酸カルシウム (10%)	NH <sub>2</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	CONH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	12000	14
製造例2-2	モノアゾ顔料組成物(2-2)	1：1.03	C.I.PR-150 (100%)	NH <sub>2</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	CONH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	18000	27
製造例2-3	モノアゾ顔料組成物(2-3)	1：1.02	C.I.PR-289 (85%) アビエジン酸カルシウム (15%)	(※1)	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	CONH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	5500	23
製造例2-4	モノアゾ顔料組成物(2-4)	1：1.03	C.I.PR-289 (100%)	(※1)	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	CONH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	7900	44
製造例2-5	モノアゾ顔料組成物(2-5)	1：1.03	C.I.PR-178 (100%)	(※2)	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	CONH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	3400	95
製造例2-6	モノアゾ顔料組成物(2-6)	1：1.03	C.I.PR-6 (100%)	(※3)	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	SO <sub>2</sub> N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	5500	170
製造例2-7	モノアゾ顔料組成物(2-7)	1：1.04	C.I.PR-184 C.I.PR-148 (90%) C.I.PR-147 (40%)	(※4) (※5)	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H H	CONH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> CONH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	28000	190
製造例2-8	モノアゾ顔料組成物(2-8)	1：1.03	C.I.PR-31 (100%)	(※6)	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	CONH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	950	180
比較製造例2-1	比較用モノアゾ顔料組成物(2-1)	1：1.00	C.I.PR-31 (100%)	(※6)	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	CONH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	200	800
比較製造例2-2	比較用モノアゾ顔料組成物(2-2)	1：1.10	C.I.PR-31 (100%)	(※6)	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	CONH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	53000	340

※. 表中、C.I. PR は、「C.I. Pigment Red」を示す。

※. C.I. PR-184 は、C.I. PR-146 を60%、C.I. PR-147 を40%含有する顔料組成物である。



【0354】(トナーの製造例2-1) 高速攪拌装置40\* ppmに設定し、60℃に加熱せしめた。ここに1.0 ml/リットル-CaCl<sub>2</sub>水溶液70重量部と少量の希塩酸を添加し、微少な難水溶性分散剤Cag (PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>を含むpH5の水系分散媒体を調製した。

【0355】一カ、

・前記製造例で得られたキナクリドン顔料組成物(2-1) 5重量部  
C.I. Pigment Red 122 とC.I. Pigment Violet 19の固溶体

…4.5重量部

アビエジン酸カルシウム

…0.5重量部

・前記製造例で得られたモノアゾ系顔料組成物(2-1) 3重量部

C.I. Pigment Red 150

…2.7重量部



イマー処理した後、ジメチルシリコンゾルの弾性層を設け、更にフアイアー層を介して厚さ50 $\mu\text{m}$ のPFAチューブにより表面層を設けたものを用いた。又、加熱ローラの円筒状の芯金の内部には加熱体としてテロゲンヒーターを配設し、加熱加圧手段の作動時に定着ローラの表面温度が180℃となるようにし、更に、加熱ローラと加圧ローラには30kgfの当接圧を加え、幅3.5mmのニツプ部が形成されるように設定した。

【0370】上記の画像形成装置の第2色目用現像器には、トナーの製造例2-1で得られたトナー（2-A）を投入し、又、転写材として「リサイクルペーパーEN-100（再生ペルダの配合率≒100%）」（ギヤノン製）を用い、図7に示したような微細な細線からなるライン画像を単色モードにより12枚（A4サイズ）/分のプリントアウト速度で15万枚分をプリントアウトし、1.5万枚時に得られたプリントアウト画像、1.5万枚時における感光体ドラム及び中間転写ベルトとのマッチングと、15万枚時における定着装置とのマッチングについて評価した。

【0371】更に、第1色目の現像器、第3色目の現像器、及び第4色目の現像器の各々に前記イエロートナーの製造例で得られたイエロートナー、シアントナー、及びマゼンタトナーを投入した後、グラフィック画像をフルカラーモードにより、トランスベレンシーフィルム「OHPフィルムCG3700」（住友スリーエム社製）には1枚（A4サイズ）/分のプリントアウト速度でプリントアウトし、その際に得られたフルカラー画像の投影画像について評価した。

【0372】また、トランスベレンシーフィルムに代えて、「リサイクルペーパーEN-100」を用い、3枚（A4サイズ）/分のプリントアウト速度に変更してプリントアウトしたところ、色再現性や細線の再現性に優れると共に画像剥れの抑制された良好な画像が得られた。

【0373】これらの評価結果を表4にまとめて示した。

【0374】（実施例2-2～2-10）上記トナー（2-B）～（2-J）を各々用いると共に、中間転写ベルトを交換することを除いては、実施例2-1と同様に評価した。

【0375】これらの評価結果を表4にまとめて示した。

【0376】（実施例2-11）実施例2-1で用いた定着装置の加熱ローラに、オフセット防止用液体の塗布機構としてジメチルシリコンオイルを含ませたローラを当接させ、転写材上のトナー画像との接触面に塗布されるオフセット防止用液体の消費量が0.015～0.020mg/cm<sup>2</sup>となるように設定した後、上記トナー（2-F）を用い、実施例2-1と同様に評価した。

【0377】その結果、得られたプリントアウト画像には若干の光沢があり、画像表面の手触りに若干のベタ付き感があり、OHPフィルムの投影画像においては、色再現性や透明性にやや劣るものの、定着装置とのマッチング等に改善が見られた。

【0378】これらの評価結果を表4にまとめて示した。

【0379】（比較例2-1～2-4）上記比較用トナー（2-a）～（2-d）を各々用いると共に中間転写ベルトを交換することを除いては、実施例2-1と同様に評価した。

【0380】これらの評価結果を表4に示した。

【0381】上記実施例、及び比較例中に記載の評価項目の説明とその評価基準について述べる。

【0382】[評価項目]

（1）画像濃度

通常の複写機用普通紙（75g/cm<sup>2</sup>）に一边が5mmの正方形のベタ黒画像をプリントアウトし、「ワケベス反射濃度計RD918」（ワケベス社製）を用いて、原稿濃度が0.00の白地部分のプリントアウト画像に対する相対濃度を測定した。

【0383】

A：1.40以上  
B：1.35以上、1.40未満  
C：1.00以上、1.35未満  
D：1.00未満

（2）画像カブリ

ベタ白画像を画出する際において、現像工程後、転写工程前の感光体上のトナーをワイヤーテープによってテープングして剥き取り、それを紙上に貼ったものの反射濃度を「ワケベス反射濃度計RD918」で測定する。得られた反射濃度から、ワイヤーテープをそのまま紙上に貼った時の反射濃度を差し引いた数値を用いて評価した。数値が小さい程、画像カブリが抑制されていることになる。

【0384】

A：0.03未満  
B：0.03以上、0.07未満  
C：0.07以上、1.00未満  
D：1.00以上

（3）細線の再現性

グラフィカルな画像の画質や階調性に関わる評価であり、プリントアウト画像の細線の再現性を評価した。

【0385】

A：良好な細線の再現性を示す  
B：軽微な細線の幅の変動が見られる  
C：細線の細りや飛び散りが目立つ  
D：所々で細線の断裂が見られ、再現性に劣る  
（4）画像剥がれ

常温常湿環境下、15000枚のプリントアウト終了

後、やや厚めの転写紙（105g/cm<sup>2</sup>、A4サイズ）上にトナー量が0.8mg/cm<sup>2</sup>程度となるようにベタ画像を作成し、得られた画像表面の画像剥がれの発生状況を目視により評価した。画像剥がれの箇所が少ない程、発生が抑制されたことになる。

【0386】

A：未発生  
B：1箇所以上、5箇所以下  
C：6箇所以上、10箇所以下  
D：11箇所以上（或いは、直径2mm以上の画像剥がれが発生）

（5）画像耐光性

常温常湿環境下、15000枚のプリントアウト終了後、転写紙上のトナー量が0.6mg/cm<sup>2</sup>程度のベタ画像を作成し、カーボンアラックランプを光源とした紫外線オートフュードメーター「FAL-AU」（スガ試験機社製）を用い、「JIS K 7102」に準じて評価した。照射時間を240時間とし、照射前後の画像濃度の維持率を算出し、画像の耐光性を評価した。画像濃度維持率（%）が100%に近い程、画像耐光性に優れることになる。

【0387】

A：90%以上  
B：80%以上、90%未満  
C：65%以上、80%未満  
D：65%未満

（6）投影画像の色再現性

常温常湿環境下、トランスベレンシーフィルム上に得られたフルカラー画像をオーバープロジェクター「OHP 9550」（3M社製）により透過画像とし、該透過画像を白色スクリーンに投影して得られた投影画像を目視により評価すると共に、分光放射輝度計（フトリサーチ社製）で測定することによって、国際照明委員会（CIE）で規格されたL\*a\*b\*表色系の明度L\*、赤～緑の度合いを表すa\*、及び黄～青の度合いを表すb\*で決定される色空間立体の体積（数値）が大きい程、良好な色再現性を有することになる。

【0388】且超評価

A：2次色（赤色、青色）の色再現性に鮮やかで、且つ透明性に優れる  
B：1次色の色再現性や透明性に優れるが、2次色の再現性にやや劣る  
C：1次色の色再現性や透明性にやや劣る  
D：1次色の色再現性に劣り、クスマを生じる色空間立体の体積  
A：250万以上

B：200万以上、250万未満  
C：150万以上、200万未満  
D：150万未満

（7）感光体ドラムとのマッチング

プリントアウト試験終了後、感光体ドラム表面の傷やトナーの固着の様子とプリントアウト画像への影響を目視で評価した。

【0389】

A：固着は未発生  
B：表面に傷が発生しているが、固着はほとんど発生せず  
C：固着があるが、画像への影響が少ない  
D：固着が多く、縦スジ状の画像欠陥を生じる

（8）中間転写ベルトとのマッチング  
プリントアウト試験終了後、転写残余のトナーのクリーニンング性について、中間転写ベルトと帯電クリーニンングローラの表面の様子とプリントアウト画像への影響を目視で評価した。

【0390】A：中間転写ベルトや帯電クリーニンングローラの表面に残存するトナーは見られない。  
【0391】B：帯電クリーニンングローラ表面に非常に軽微なトナー汚れが発生しているものの、プリントアウト画像への影響は見られない。  
【0392】C：帯電クリーニンングローラ表面にトナー汚れが発生し、中間転写ベルト表面にもトナー付着が見られる。

【0393】D：帯電クリーニンングローラ表面のトナー汚れが著しく、中間転写ベルト表面のクリーニンングが困難となり、プリントアウト画像への影響が見られた。

【0394】（9）熱ロール方式定着器とのマッチング  
プリントアウト試験終了後、加熱ローラへの残留トナーの固着の様子とプリントアウト画像への影響を目視で評価した。

【0395】

A：トナーの固着は未発生  
B：紙粉による汚染や端部へのトナーの固着が見られ、定着による汚染や端部への影響は軽微である  
C：紙粉による汚染や端部へのトナーの固着によりプリントアウト画像の裏面に軽微なトナー汚れが発生しているものの、定着画像への影響は殆ど見られない  
D：トナー固着による定着画像への影響やプリントアウト試験中にプリントアウト画像の巻き付きが発生

尚、実施例において、常温常湿環境下とは25℃/60%RHであり、高温高湿環境下とは30℃/80%RHであり、低温低湿環境下とは15℃/10%RHである。

【0396】

【表6】



表 4. 評価結果一覧

	トナーNo.	中間転写 ベルト	オフセット 防止液体の 消費量 (ng/cm <sup>2</sup> )	プリントアウト画像評価										画像形成装置とのマッチング		
				常温常湿環境下			低温低湿環境下			画像 剥がれ	画像 耐光性	投影画像の色再現性		感光体 ドラム	中間 転写 ベルト	定着 装置
				画像 濃度	画像 カブリ	細線の 再現性	画像 濃度	画像 カブリ	細線の 再現性			目視評 価	色空間 立体の体積			
実施例2-1	トナー (2-A)	(1)	0	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	
実施例2-2	トナー (2-B)	(1)	0	A	A	A	A	A	B	A	A	A	A	A	A	
実施例2-3	トナー (2-C)	(2)	0	A	A	A	A	A	B	A	A	A	A	A	A	
実施例2-4	トナー (2-D)	(2)	0	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	
実施例2-5	トナー (2-E)	(2)	0	A	A	A	A	A	B	A	A	A	B	A	A	
実施例2-6	トナー (2-F)	(2)	0	A	A	B	A	A	B	A	B	B	B	B	B	
実施例2-7	トナー (2-G)	(2)	0	A	B	B	A	C	C	A	B	C	C	B	C	
実施例2-8	トナー (2-H)	(2)	0	A	B	B	A	C	C	A	B	B	C	C	B	
実施例2-9	トナー (2-I)	(2)	0	A	B	B	A	C	C	A	B	C	C	B	C	
実施例2-10	トナー (2-J)	(2)	0	A	A	A	A	B	B	A	C	C	C	B	A	
実施例2-11	トナー (2-F)	(2)	0.015～ 0.020	A	A	B	A	A	B	A	B	C	B	B	A	
比較例2-1	比較用 トナー (2-a)	(2)	0	A	C	C	A	D	D	B	C	C	D	C	B	
比較例2-2	比較用 トナー (2-b)	(2)	0	A	C	C	A	D	D	C	B	B	C	D	C	
比較例2-3	比較用 トナー (2-c)	比較用 (1)	0	B	B	B	B	C	C	D	A	B	B	D	D	
比較例2-4	比較用 トナー (2-d)	比較用 (2)	0	B	B	C	B	C	D	B	D	C	C	B	B	

【0397】(実施例2-12) 画像形成装置として図2に示したフルカラー画像形成装置を用いた。この時、現像ローラ表面の回転周速が感光体ドラム表面との接触部分において、感光体ドラムの回転運動に対して同方向に150%となるように設定し、感光体ドラムには感光体ドラムの製造例2で得られた感光体ドラム(2-2)、又定着装置には、図6に示した磁界発生手段の作用で電磁誘導発熱することによってトナー画像に熱を付与する為の発熱層を有する円筒状の面熱性エポキシ樹脂フィルム状部材を回転加熱部材とする電磁誘導方式の加熱加圧手段を有するものを用いた。

【0398】定着装置の面熱性エポキシ樹脂フィルムは、厚み50μmの円筒状のエポキシ樹脂フィルム材を電磁誘導発熱する抵抗体層とし、その外面をジメチルシリコンゴムからなる弾性層とPFAからなる離型層で被覆した3層構造のものを用い、一方、加圧ローラには、SUS製の芯金をフライヤー処理した後、ジメチルシリコンゴムの発熱体の弾性層、更にフライヤー層を介しながらジメチルシリコンゴムの弾性層と厚さ50μmのPFAチューブによる表面層を設けたものを用いた。又、円筒状の面熱性エポキシ樹脂フィルムの内部には磁界発生手段を配設し、加熱加圧手段の作動時に面熱性エ

ポキシ樹脂の表面温度が180℃となるようにし、更に面熱性エポキシ樹脂フィルムを介して上記磁界発生手段と加圧ローラには25kgfの当接圧を加え、幅6mmのニップ部が形成されるように設定した。

【0399】上記の画像形成装置の第2の画像形成ユニットには、トナーの製造例1で得られたトナー(A)を投入し、又、転写材として「リサイクルペーパーEN-1001(再生パルプの配合率=100%)」を用い、初期より印字面積比率4%の文字画像を単色モードにより連続して16枚(A4サイズ)ノ分のプリントアウト速度で15万枚分をプリントアウトし、その際に得られたプリントアウト画像(1.5万枚時)と、加熱加圧手段等の画像形成装置とのマッチング(15万枚時)について評価した。

【0400】これらの評価結果を表5にまとめて示した。

【0401】(実施例2-13～2-21) 上記トナー(2-B)～(2-J)を各々用いることを除いては、実施例2-12と同様に評価した。

【0402】これらの評価結果を表5に示した。

【0403】(比較例2-5～2-8) 上記比較用トナー(2-a)～(2-d)を各々用いることを除いては、実施例2-12と同様に評価した。

【0404】これらの評価結果を表5に示した。

【0405】上記実施例、及び比較例中に記載の評価項目の説明とその評価基準について述べる。

【0406】[評価項目]

(1) 画像濃度

表4に示した場合に準じる。

【0407】(2) 画像カブリ

表4に示した場合に準じる。

【0408】(3) ドット再現性

潜像電界によって電界が閉じ易く、再現しにくい図8に示す様な小径(40μm)の孤立ドットパターン画像をプリントアウトし、そのドット再現性を評価した。

【0409】

A: 100個中の欠損が2個以下

B: 100個中の欠損が3～5個

C: 100個中の欠損が6～10個

D: 100個中の欠損が11個以上

(4) 画像割がれ

表4に示した場合に準じる。

【0410】(5) 現像ローラとのマッチング

プリントアウト試験終了後、現像ローラへの残留トナーの固着の様子とプリントアウト画像への影響を目視で評

価した。

【0411】

A: 固着は未発生

B: 汚染が発生しているが、固着はほとんど発生せず

C: 固着があるが、画像への影響が少ない

D: 固着が多く、画像ムラを生じる

(6) 感光体ドラムとのマッチング  
プリントアウト試験終了後、感光体ドラム表面の傷やトナーの固着の様子とプリントアウト画像への影響を目視で評価した。

【0412】

A: 固着は未発生

B: 表面に傷が発生しているが、固着はほとんど発生せず

C: 固着があるが、画像への影響が少ない

D: 固着が多く、線スジ状の画像欠陥を生じる

(7) 転写材搬送ベルトとのマッチング

プリントアウト試験終了後、転写材搬送ベルト表面への転写残余のトナーの付着状況と他の画像形成ユニットへの影響を目視で評価した。

【0413】A: 転写材搬送ベルト表面へのトナー付着は見られない。

【0414】B: 転写材搬送ベルト表面に非常に軽微なトナー汚れが見られた。

【0415】C: 転写材搬送ベルト表面にトナー汚れが見られるものの、他の画像形成ユニットへの影響は見られなかった。

【0416】D: 転写材搬送ベルトを介して、他の画像形成ユニットへの転写残余のトナーの混入が見られた。

【0417】(8) 電磁誘導方式の定着装置とのマッチング

プリントアウト試験終了後、面熱性エポキシ樹脂フィルム表面への残留トナーの固着の様子とプリントアウト画像への影響を目視で評価した。

【0418】

A: トナーの固着は未発生

B: 紙粉による汚染が発生しているが、トナーの固着は殆ど見られない

C: 紙粉による汚染や端部へのトナーの固着が見られるが、定着画像への影響は軽微である

D: プリントアウト試験中にプリントアウト画像の巻き付きが発生

【0419】

【表7】

表 5. 評価結果一覧

トナーNo.	プリント画像評価						画像形成装置とのマッチング			
	常温常湿環境下			高温高湿環境下			画像 判別性	現像 ローラー	感光体 ドラム	転写材 搬送 ベルト
	画像 濃度	画像 カブリ	フォット 再現性	画像 濃度	画像 カブリ	フォット 再現性				
実施例2-12	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例2-13	A	A	A	A	A	B	A	A	A	A
実施例2-14	A	A	A	A	A	B	A	A	A	A
実施例2-15	A	A	A	A	A	B	A	A	A	A
実施例2-16	A	A	A	A	A	B	A	A	A	A
実施例2-17	A	A	B	B	B	A	A	B	C	B
実施例2-18	A	B	B	C	C	A	C	B	C	B
実施例2-19	A	B	B	C	C	A	B	C	C	B
実施例2-20	A	B	B	C	C	A	C	B	C	B
実施例2-21	A	A	A	A	B	B	A	A	B	A
比較例2-5	A	C	C	A	D	D	B	C	C	D
比較例2-6	A	C	C	B	D	C	C	D	D	C
比較例2-7	B	B	B	B	D	C	D	D	D	D
比較例2-8	B	B	C	B	C	D	B	C	B	B

【0420】（実施例2-22）画像形成装置として図2に示したフルカラー画像形成装置の第2色目の画像形成ユニットにはトナーの製造例2-1で得られたトナー（2-A）を投入すると共に第1の画像形成ユニット、第3の画像形成ユニット、及び第4の画像形成ユニットの各々にはイエロートナーの製造例、シアントナーの製造例、及びマゼンタトナーの製造例で得られたイエロートナー、シアントナー、及びマゼンタトナーを投入し、リサイクルペーパー EN-100J には16枚（A4サイズ）／分のプリントアウト速度、又はラミネートフィルム（OHPRフィルムCG3700J）（住友スリーエム社製）には4枚（A4サイズ）／分のプリントアウト速度でグラフィック画像をフルカラーモードによりプリントアウトすることを除いては、実施例2-12と同様にしてプリントアウト試験を行った。

- ・感光体ドラム暗部表面電位：
- ・感光体ドラム明部表面電位：
- ・現像ローラに印加する現像バイアス：

更に、定着装置を図5に示した分離バヤオフセツト防止用液体の塗布機構が搭載されていないフィルム方式の加熱加圧手段によるものに交換し、第2の画像形成ユニットにトナーの製造例2-1で得られたトナー（2-A）

＊【0421】得られたフルカラー画像は、色再現性や細線の再現性に優れ、と共に、画像割れの発生もなく、良好な結果を得た。

【0422】（実施例2-23）画像形成装置として図2に示したフルカラー画像形成装置の第2色目の画像形成ユニットに搭載されたクリーニング装置を取り除き、現像ローラ表面の回転周速が感光体ドラム表面との接触部分において、感光体ドラムの回転駆動に対して同方向に130％となるように改造して用いた。又、感光体ドラムには感光体ドラムの製造例2-2で得られた感光体ドラム（2-2）を用い、以下の現像条件を満足するように入アセス条件を設定し、感光体ドラムの表面に残存する転写残余のトナーを現像ローラで現像時に回収出来るように改造した。

- ＊
- 12と同様にしてプリントアウト試験を行った。
- ・感光体ドラム暗部表面電位：
- ・感光体ドラム明部表面電位：
- ・現像ローラに印加する現像バイアス：

更に、定着装置を図5に示した分離バヤオフセツト防止用液体の塗布機構が搭載されていないフィルム方式の加熱加圧手段によるものに交換し、第2の画像形成ユニットにトナーの製造例2-1で得られたトナー（2-A）

（PTFE）に導電性物質を分散させた低抵抗の離型層を有する厚さ60μmのポリイミドフィルムを用い、加圧ローラには、SUS製の芯金をグライヤー処理した後、ジメチルシリコンゾムの発泡体の弾性層、更にグライヤー層を介しながらジメチルシリコンゾムの弾性層と厚さ20μmのPTFEの表面層を設けたものを用いた。又、耐熱性エポキシ樹脂フィルムの内部には、加熱体としてヒータ基板に発熱抵抗体をスクリーン印刷し、耐熱性の表面保護層を設けたものを配設し、加熱加圧手段の作動時に定着ローラの表面温度が170℃となるようにし、更に耐熱性エポキシフィルムを介して上記加熱体と加圧ローラには10kgfの当接圧を加え、幅5mmのニップ部が形成されるように設定した。

【0425】これらの評価結果を表6に示した。

【0426】（実施例2-24～2-32）上記トナー（2-B）～（2-J）を各々用いることを除いては、実施例2-23と同様に評価した。

【0427】これらの評価結果を表6に示した。

【0428】上記実施例中に記載の評価項目の説明とその評価基準について述べる。

【0429】【評価項目】

（1）画像濃度

表4に示した場合に準じる。

【0430】（2）画像汚れ

1ドットラインー1ドットスペースで構成されるハーフトーン画像をプリントアウトした際の画像汚れを肉眼で評価した。

【0431】

A：発生せず

B：軽微な汚れがみられる

C：微細な黒点状の汚れが見られる

D：周期的な汚れや線スジ状の汚れが見られる

（3）ドット再現性

表4に示した場合に準じる。

【0432】（4）帯電ローラとのマッチング

帯電ローラ上に付着した単位面積当たりのトナー重量を測定した。トナー付着量が少ないほど良好である。

【0433】

A：0.20mg/cm<sup>2</sup>未満

B：0.20mg/cm<sup>2</sup>以上、0.35mg/cm<sup>2</sup>未満

C：0.35mg/cm<sup>2</sup>以上、0.55mg/cm<sup>2</sup>未満

D：0.55mg/cm<sup>2</sup>以上

（5）現像ローラとのマッチング

表4に示した場合に準じる。

【0434】（6）感光体ドラムとのマッチング

表4に示した場合に準じる。

20

【0435】（7）転写材搬送ベルトとのマッチング

表5に示した場合に準じる。

【0436】（8）フィルム方式の定着装置とのマッチング

表5に示した場合に準じる。

【0437】

【表8】

表 6. 評価結果一覧

トナーNo.	プリントアウト画像評価			画像形成装置とのマッチング				
	画像濃度	画像汚れ	ドット再現性	画像割がれ	帯電ローラー	現像ローラー	感光体ドラム	電写材搬送ベルト
実施例2-23	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例2-24	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例2-25	A	A	A	A	B	A	A	A
実施例2-26	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例2-27	A	B	A	A	B	A	A	A
実施例2-28	B	C	B	A	C	B	C	B
実施例2-28	B	B	B	A	C	C	B	B
実施例2-30	B	C	B	A	C	C	C	B
実施例2-31	B	B	B	A	C	C	B	A
実施例2-32	B	B	A	A	C	A	B	A
比較例2-6	B	D	D	B	D	C	C	D
比較例2-10	B	D	D	C	D	D	D	C
比較例2-11	B	C	C	D	C	D	D	D
比較例2-12	C	D	D	B	D	C	C	B

【0438】（実施例2-33）第2の画像形成ユニットからクリーニング装置を外し、トナーの製造例2-1で得られたトナー（2-A）を投入すると共に、第1の画像形成ユニット、第3の画像形成ユニット、及び第4の画像形成ユニットの各々にはイエロートナーの製造例、シアントナーの製造例、及びマゼンタトナーの製造例で得られたイエロートナー、シアントナー、及びマゼンタトナーを投入し、「リサイクルベーパーEN-100」には16枚（A4サイズ）/分のプリントアウト速度、又はトランスベアレンジャーアルム「OHPアルムCG3700」（住友スリーエム社製）には4枚（A4サイズ）/分のプリントアウト速度でマゼンタ画像を得られたプリントアウト画像について評価した。

【0439】得られたプリントアウト画像は色再現性や細線の再現性に優れると共に、画像割がれの発生もなく、良好な結果を得た。

【0440】＜実施例3-1＞図9に示す画像形成装置にトナーの製造例2-1で得られたトナー（2-A）を投入し、常温帯電（N/N：25℃/60RH%）、高温帯電（H/H：32.5℃/80RH%）、及び低温帯電（L/L：15℃/10RH%）の各環境下で、トナーを供給しつつ、初期より印字面積比率4%の文字画像を連続して15000枚分プリントアウトし、画像評価と帯電不良による画像汚れを評価したが、画像濃度、ベージ内濃度一様性、及び画像カブリはいずれも良好

ベタ白画像形成時の感光体上の転写残余のトナーをワイパーローラーによってクリーニングして剥ぎ取り、それを紙上に貼ったものの反射濃度を「マクベス反射濃度計RD918」で測定する。得られた反射濃度から、ワイパーローラーをそのまま紙上に貼った時の反射濃度を差し引いた数値を用いて評価した。数値が小さい程、画像カブリが抑制されていることになる。

【0444】

- A：0.03未満
- B：0.03以上、0.07未満
- C：0.07以上、1.00未満
- D：1.00以上

（4）帯電不良

ベタ白画像をプリントアウトし、その画像を以下の基準により目視で評価した。

【0445】

- A：発生せず
- B：かすかな周期ムラが見られる
- C：周期ムラが見られる
- D：顕著な周期ムラが見られる

（5）縦スジ

1ドットライン-1ドットスベースで構成されるハーフ＊

- ・エチロルヒドリンエタ三元共重合体（エチロルヒドリン：エチレノキサイド：アリルグリンジルエーテル＝40mol%：56mol%：4mol%）
- ・経質炭酸カルシウム
- ・脂肪族ポリエスチル系可塑性
- ・ステアリン酸
- ・老化防止剤（2-メチルプロピルベンゾイルジザノール）

- ・酸化亜鉛
- ・四級アモニウム塩

得られた原料コンパウンドに、加硫剤（硫黄）1質量部、加硫促進剤1（DM：ジベンゾチアジルスルフィド）1質量部と加硫促進剤2（TS：チトラメチルチアラモノスルフィド）0.5質量部を加え、20℃に冷却した二本ロール機にて混練し、得られたコンパウンドを押し出し成型機にてスチレン製の芯金（外径6mm）※を押し出し成型機にてスチレン製の芯金（外径6mm）※

- ・カプロラクトン変性アクリルポリオール溶液 100質量部
- （固形分20質量%、溶剤：MEK）
- ・導電性炭化スズ

- （チタネート系カブリ剤処理品）
- 20質量部

を混合した後、サンドミルを用いて5時間分散した。得られた分散液にヘキサメチレンジアミン（HDI）を（イソシアネートのNCO基/ポリオール溶液のOH基）＝0.35となるように加え、被覆層用塗料を調製した。

【0453】次いで、得られた被覆層用塗料を上記弾性層を有するローラー（1）の弾性層の表面上にダイビッド法にて被膜形成した後、150℃に加熱した熱風循環

＊トーン画像をプリントアウトした際の画像汚れを目視で評価した。

【0446】

- A：発生せず
- B：経微な汚れが見られる
- C：微細な黒点状の汚れが見られる
- D：周期的な帯状の汚れや縦スジ状の汚れが見られる

評価結果を表7に示す。

【0447】＜実施例3-2～3-9＞トナーや帯電ローラーを交換する以外は実施例3-1と同様に行なった。評価結果を表7に示す。

【0448】＜比較例3-1～3-4＞トナーや帯電ローラーを交換する以外は実施例3-1と同様に行なった。評価結果を表7に示す。

【0449】上記実施例3-1～3-9及び比較例3-1～3-4において用いた帯電ローラーの製造方法を以下に示す。また、帯電ローラーの諸性状を表8に示す。

【0450】（帯電ローラーの製造例1）下記の材料を45℃に加熱した密閉型ミキサーで混合/混練し、原料コンパウンドを調製した。

- 100質量部

※(m) 上にローラー（外形15mm）状となるように成型し、更に加熱蒸気加熱した後、外径12mmとなるように幅広い研削加工を行い、弾性層を有するローラー（1）を形成した。

【0452】一方、弾性層の上に被覆形成する被覆層用塗料として、

- 4質量部
- 5質量部
- 10質量部
- 1質量部

乾燥機中で1時間乾燥して、帯電ローラー（1）を製造した。

【0454】該帯電ローラー（1）の表面に形成した被覆層の厚みは17μmで、ローラ外径差振れ量は10μm、ローラグラクソ量は55μmで、表面の静電係数は0.25、表面粗さ（Rz）は2.5μmで、ローラ硬度は62°であった。

【0455】（帯電ローラーの製造例2）弾性層の上に被

95  
得形成する被覆層用塗料を（イソシアネートのNCO基／ポリオール溶液のOH基）＝0.70となるように調整した以外は、前記帯電ローラの製造例1と同様にして帯電ローラ（2）を製造した。  
【0456】（帯電ローラの製造例3）下記の材料を6＊

- ・NBR
- ・炭酸カルシウム
- ・エスダル系可塑性剤
- ・脂肪酸
- ・酸化亜鉛
- ・四級アモニウム塩

得られた原料コンパウンドに、加硫剤（硫黄）1質量部、加硫促進剤（TS：チトラムチラチグラマモノスルフィド）3質量部を加え、20℃に冷却した二本ロール機にて10分間混練し、得られたコンパウンドを押し出し成型機にてスチレンス製の芯金（外径6mm）の周囲に

- ・ポリビニルチラール樹脂（固形分50質量%、溶剤：エタノール）

を混合し、得られた混合溶液を上記弾性層を有するローラ（2）の弾性層の表面上にダイキャスト法に被覆形成した後、乾燥して、帯電ローラ（3）を製造した。  
【0459】（帯電ローラの比較製造例1）下記の材料を60℃に加熱した密閉型ミキサーで10分間混合／混★

- ・EPDM
- ・導電性カーボンプラック
- ・脂肪酸
- ・酸化亜鉛

得られた原料コンパウンドに、加硫剤（硫黄）1質量部、加硫促進剤1（MBT：2-メルカプトドベンゾチアゾール）1質量部、加硫促進剤2（TMTD：チトラムチラチグラマモノスルフィド）1質量部、加硫促進剤3（ZnMDc：ジメチルジチオカルバミン酸亜鉛）1.5質量部を加え、20℃に冷却した二本ロール機にて1＊

- ・ポリウレタン樹脂
- ・導電性カーボンプラック
- ◆m)を有するローラ（4）を得た。
- ・ポリアミド樹脂
- ・導電性酸化スズ

をメタノールとトルエンの混合溶液に分散溶解して被覆層用塗料を調製した。得られた被覆層用塗料を弾性層上に抵抗層を有するローラ（4）の抵抗層の表面上にダイキャスト法にて被覆形成した後、乾燥して、比較用帯電ローラ（1）を製造した。  
【0463】（帯電ローラの比較製造例2）下記の材料＊

- ・NBR
- ・カーボンプラック

＊0℃に加熱した密閉型ミキサーで10分間混合／混練した後、更に20℃に冷却して20分間混練し、原料コンパウンドを調製した。  
【0457】

- 100質量部
- 30質量部
- 25質量部
- 2質量部
- 5質量部
- 3質量部

※にローラ状となるように成型し、更に加熱蒸気加熱した後、外径12mmとなるようにトラバース方式による研磨処理を行い、弾性層を有するローラ（2）を得た。  
【0458】一方、弾性層の上に被覆形成する被覆層用塗料として、

20質量部  
30質量部  
2質量部  
5質量部  
100質量部  
20質量部  
30質量部  
2質量部  
5質量部  
100質量部

☆0分間混練し、得られたコンパウンドをプレス成型機にてスチレンス製の芯金（外径6mm）の周囲に外径12mmのローラ状となるように加熱加硫成型し、弾性層を有するローラ（3）を形成した。  
【0461】一方、弾性層の上に被覆形成する被覆層用塗料として、

- 100質量部
- 15質量部
- ◆m)を有するローラ（4）を得た。
- 100質量部
- 10質量部

＊を60℃に加熱した密閉型ミキサーで10分間混合／混練した後、可塑性剤（DOS：ジオクチルセバケート）20質量部を添加し、更に20℃に冷却して20分間混練し、原料コンパウンドを調製した。  
【0464】

- ・炭酸カルシウム
- ・脂肪酸
- ・酸化亜鉛

97  
得られた原料コンパウンドに、加硫剤（硫黄）1質量部、加硫促進剤（ノクセラー-TS）3質量部を加え、20℃に冷却した二本ロール機にて10分間混練し、得られたコンパウンド成型機にてスチレンス製の芯金（外径6mm）の周囲に外径12mmのローラ上となるように押＊  
【0465】  
【表9】

評価結果一覧

	トナー No.	帯電 ローラ No.	試験 条件	プリントアウト評価結果		マシニング評価
				解像度	帯電不良	
実施例 3-1	(2-A)	(1)	N/N H/H L/L	A→A A→A A→A	A→A A→A A→A	A→A A→A A→A
実施例 3-2	(2-B)	(1)	N/N H/H L/L	A→A A→A A→A	A→A A→A A→A	A→A A→A A→A
実施例 3-3	(2-C)	(2)	N/N H/H L/L	A→A A→A A→A	A→A A→A A→A	A→A A→A A→A
実施例 3-4	(2-D)	(2)	N/N H/H L/L	A→A A→A A→A	A→A A→A A→A	A→A A→A A→A
実施例 3-5	(2-E)	(2)	N/N H/H L/L	A→A A→A A→B	A→A A→B A→B	A→A A→B A→B
実施例 3-6	(2-F)	(3)	N/N H/H L/L	A→A A→B A→B	A→A A→B A→B	A→A A→B A→B
実施例 3-7	(2-G)	(3)	N/N H/H L/L	A→A A→B A→B	A→A A→B A→B	A→A A→B A→B
実施例 3-8	(2-H)	(3)	N/N H/H L/L	A→A A→B A→B	A→A A→B A→B	A→A A→B A→B
実施例 3-9	(2-I)	(3)	N/N H/H L/L	A→A A→B A→B	A→A A→B A→B	A→A A→B A→B
比較例 3-1	(2-a)	(1)	N/N H/H L/L	A→C A→C A→C	A→B B→B B→C	C→D B→C C→D
比較例 3-2	(2-b)	(1)	N/N H/H L/L	A→C A→C A→C	A→B B→B B→C	C→D B→C C→D
比較例 3-3	(2-c)	(2)	N/N H/H L/L	B→C B→C B→C	B→C B→C B→D	C→D B→C C→D
比較例 3-4	(2-d)	(2)	N/N H/H L/L	B→C B→C B→C	B→C B→C B→D	C→D B→C C→D

表中、評価結果：1500枚時→直後後

【0466】

【表10】

	帯電ローラ No.	被覆層 層厚	ローラ 外径差減れ量	ローラ クラウン量	表面 摩擦係数	表面粗さ (R <sub>a</sub> )	ローラ 硬度
製造例1	(1)	17 $\mu$ m	10 $\mu$ m	55 $\mu$ m	0.25	2.5 $\mu$ m	62°
製造例2	(2)	15 $\mu$ m	30 $\mu$ m	60 $\mu$ m	0.28	2.1 $\mu$ m	69°
製造例3	(3)	10 $\mu$ m	80 $\mu$ m	95 $\mu$ m	0.42	1.8 $\mu$ m	60°
比較 製造例1	比較用(1)	5 $\mu$ m	90 $\mu$ m	87 $\mu$ m	1.03	7.9 $\mu$ m	85°
比較 製造例2	比較用(2)	10 $\mu$ m	100 $\mu$ m	85 $\mu$ m	1.14	8.2 $\mu$ m	82°

## 【0467】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、モノアノ顔料と特定の構造を有する $\beta$ -ナフトール誘導体及び芳香族アミンを特定量共存させたモノアノ顔料組成物を用いることにより、トナー粒子中での染色性や帯電特性、さらには分散性を向上させることが可能とし、優れた帯電特性、鮮明な色彩、良好なOHP透明性を有する $\beta$ -セソトナーを得ることができる。

## 【図面の簡単な説明】

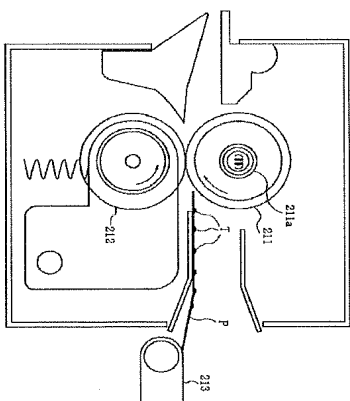
【図1】本発明の画像形成方法を実施し得る好適なフルカラー画像形成装置の例を示す概略的説明図である。

【図2】本発明の画像形成方法を実施し得る好適なフルカラー画像形成装置の他の例を示す概略的説明図である。

【図3】本発明の実施例に用いた熱ローラ方式の加熱加压手段の概略的説明図である。

【図4】分離爪を有する熱ローラ方式を用いた加熱加压手段による定着装置であって、ブラシ状のクリーニングローラを具備したもの(a)と、オフセット防止用液体を含浸させたクリーニングローラを具備したもの(b)を示す概略的説明図である。

【図3】



【図5】本発明の実施例に用いたアイフルム方式を用いた加熱加压手段による定着装置要部の分解斜視(a)と、拡大横断(b)を示す概略的説明図である。

【図6】本発明の実施例に用いた電磁誘導方式の加熱加压手段による定着装置の概略的説明図である。

【図7】細線の再現性と定着状態を評価する為のライン画像の説明図である。

【図8】解像度を評価する為の小径孤立ドットパターンの説明図である。

【図9】本発明において用いられる画像形成装置の一例を示す概略構成図である。

【図10】帯電部材である帯電ローラの一列を示す概略図である。

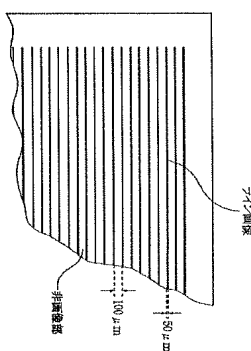
【図11】帯電部材である帯電ローラの他の列を示す概略図である。

【図12】帯電部材である帯電ローラの一列を示す概略図である。

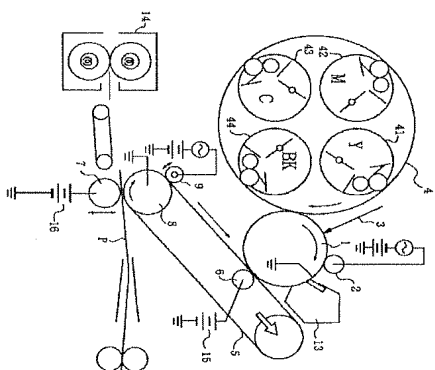
【図13】本発明の帯電部材である帯電ローラの表面層の静摩擦係数測定装置を示す概略図である。

【図14】図13に示す静摩擦係数測定装置を用いて測定した際のチャートの一列を示す図である。

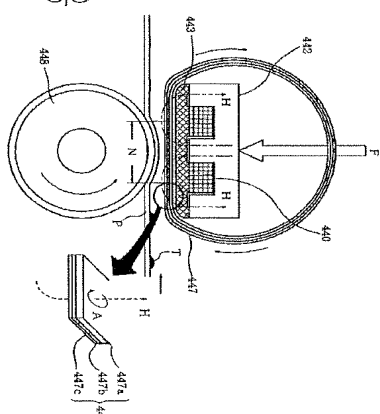
【図7】



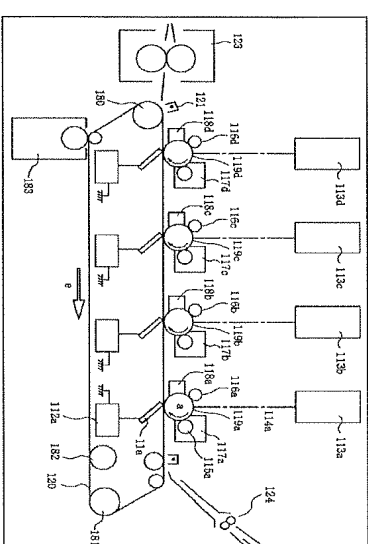
【図1】



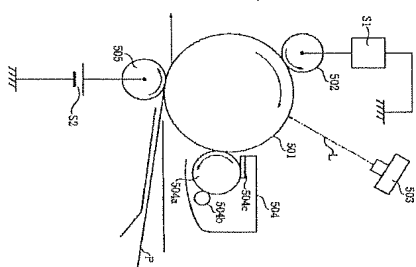
【図6】



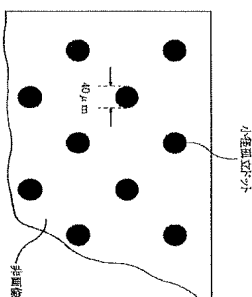
【図2】



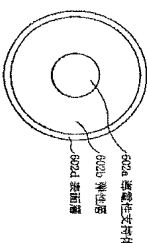
【図9】



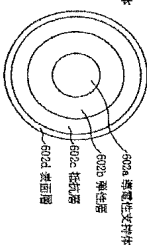
【図8】



【図10】

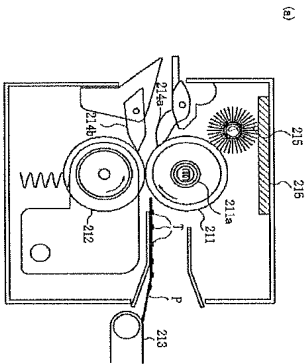


【図11】

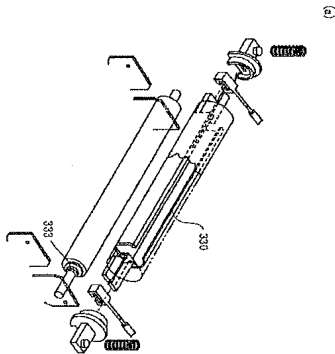


(53)

【図4】

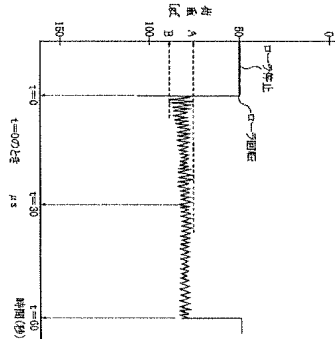


【図5】



(54)

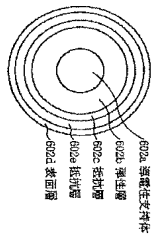
【図14】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>		識別記号		F I		フロント(参考)	
G 0 3 G	15/01	1 0 1	15/02	1 0 1	2 H 2 0 0		
	15/02	5 0 1	15/08	5 0 1 Z			
	15/08	5 0 4		5 0 4 A			
		5 0 7	15/16	1 0 3			
	15/16	1 0 8	15/20	1 0 1			
	15/20	1 0 1		1 0 4			
		2 1/00		3 6 1			
				9/08			
				15/08	5 0 7 B		

【図12】



【図13】

